

Chemosfera

Produzione di biodiesel da oli da cucina esausti: applicazione dei principi della chimica verde all'ottimizzazione multi-obiettivo della transesterificazione alcalina.

--Bozza del manoscritto--

Numero del manoscritto:	CHEM141343R4
Tipo di articolo:	VSI: Ambiente e pratiche sostenibili
Sezione/Categoria:	Chimica ambientale
Parole chiave:	biodiesel, ottimizzazione multi-obiettivo, chimica verde, transesterificazione, oli da cucina esausti, metodologia di superficie di risposta.
Autore corrispondente:	Catia Giovanna Lopresto Università della Calabria Rende, Calabria ITALIA
Primo autore:	Catia Giovanna Lopresto
Ordine degli autori:	Catia Giovanna Lopresto Rosa Paletta Antonio Scarpello Vincenza Calabrò
Astratto:	<p>Nel presente lavoro, la transesterificazione alcalina ha convertito l'olio da cucina domestico esausto in biodiesel, un'alternativa rinnovabile ai combustibili fossili. Dopo aver caratterizzato l'olio e scelto le variabili indipendenti della reazione (rapporto molare metanolo-olio, concentrazione del catalizzatore, temperatura e agitazione), sono state selezionate tre variabili dipendenti per analizzare la produzione di biodiesel a livello globale, considerando gli aspetti tecnici, energetici e ambientali. Pertanto, la resa di biodiesel, l'intensità energetica e il bilancio della chimica verde sono stati scelti come risposte. Questo lavoro ha considerato quattro metriche verdi normalizzate con i valori ottimali prossimi al 100% per calcolare il bilancio della chimica verde e la "sostenibilità" della reazione, fornendo una visione completa della sostenibilità della produzione di biodiesel. Dopo aver ottenuto un piano sperimentale utilizzando un disegno composito centrale, sono state valutate le risposte del processo in diverse condizioni operative. Le condizioni ottimali sono state ottenute mediante la metodologia di superficie di risposta e strumenti di ottimizzazione sia in un approccio a criterio singolo per ciascuna risposta che in un approccio multi-obiettivo. Inoltre, è stata eseguita l'analisi della varianza per determinare la significatività dei modelli quadratici e gli effetti dei fattori indipendenti su ciascuna risposta. Quando le tre risposte sono state ottimizzate simultaneamente, i risultati hanno mostrato una resa massima di estere dell'83,3%, un'intensità energetica minima di 10,2 MJ/kg e un bilancio massimo di chimica verde dell'81,4% con un rapporto molare metanolo/olio di 3, una concentrazione di catalizzatore KOH dell'1,3% in peso, una temperatura di 50,7 °C e un'agitazione di 350 rpm. Tuttavia, sono stati ottenuti risultati diversi quando è stato utilizzato un singolo criterio di prestazione, a dimostrazione dell'importanza di un approccio globale multi-obiettivo al processo, che includa i principi della chimica verde e l'ottimizzazione delle prestazioni del processo.</p>
Recensori contrari:	

Egregio Direttore,

I miei colleghi Rosy Paletta, Antonio Scarpello, Vincenza Calabrò ed io vorremmo esprimere la nostra sincera gratitudine per aver preso in considerazione il nostro articolo. Saremmo onorati se poteste recensirlo lavoro sull'applicazione di un approccio innovativo basato sui principi della chimica verde per ottimizzare la produzione di biodiesel da oli da cucina esausti (WCO) tramite transesterificazione alcalina. A differenza della maggior parte dei lavori presenti in letteratura, il nostro articolo non ha considerato la resa del biodiesel come unica variabile dipendente. Infatti, la resa più elevata non garantisce il processo più ecologico. Tuttavia, è essenziale utilizzare i principi del cosiddetto verde chimica e ingegneria verde per garantire la sostenibilità di un processo o di un prodotto e promuovere la transizione da un'economia lineare a un'economia circolare. Pertanto, questo documento mirava a ottimizzare le condizioni operative di conversione degli oli da cucina di scarto domestici in biodiesel mediante superficie di risposta metodologia applicata a un piano sperimentale derivato da un disegno composito centrale. Sebbene questo argomento è stato ampiamente studiato nella letteratura, i risultati riportati non sono unici, data la sostanziale eterogeneità della materia prima. Inoltre, è stata prestata pochissima attenzione a una visione più ampia del processo, che tiene conto della resa del biodiesel, degli aspetti energetici e della sostenibilità ambientale. Pertanto, abbiamo scelto un approccio multi-obiettivo per studiare la transesterificazione catalizzata da alcali da WCO. L'effetto della temperatura, del rapporto molare metanolo/olio, della quantità di catalizzatore e sono state studiate le proprietà dell'agitazione durante la transesterificazione dell'olio vegetale esausto. Rese, consumo energetico e impatto ambientale Le metriche sono state ottenute sperimentalmente e i modelli quadratici hanno correlato ciascuna risposta studiata ai quattro fattori. La significatività dei fattori e dei modelli è stata determinata mediante analisi della varianza (ANOVA) con il software Minitab 18. Infine, le condizioni operative sono state analizzate mediante RSM e L'ottimizzazione multi-obiettivo è stata confrontata con l'ottimizzazione a obiettivo singolo. Abbiamo scoperto che Le condizioni ottimali variavano significativamente quando ciascuna risposta veniva utilizzata come singolo criterio di prestazione. e risultavano ulteriormente diverse dalle condizioni ottimizzate in un approccio multi-obiettivo. La simultanea L'ottimizzazione di tutte le risposte di reazione – ma lo stesso vale per qualsiasi processo – si è rivelata necessaria per avere un'idea generale delle condizioni da ottimizzare.

Attualmente, questo argomento riveste un'importanza immensa. È finanziato da due progetti di ricerca. (ComESto, Community Energy Storage: Gestione aggregata dei sistemi di accumulo di energia in Power Cloud, codice progetto ARS01_01259 - CUP: H56C18000150005; Tech4You, Tecnologie per ridurre il consumo energetico e salvare la biodiversità) in cui siamo coinvolti presso l'Università della Calabria, Italia.

Ci auguriamo che il nostro articolo proposto interessi la vostra rivista e i vostri lettori. Riguarda un approccio globale a Ottimizzazione della produzione di biocarburanti.

Sinceramente,

Catia Giovanna Lopresto, a nome di tutti gli autori

Punti salienti

- La transesterificazione dell'olio vegetale esausto è stata studiata mediante ottimizzazione a obiettivo singolo e multi-obiettivo.
- La resa Y, l'energia EI e il bilancio della chimica verde GCB sono stati ottimizzati simultaneamente.
- Le risposte ottimizzate simultaneamente sono state 83,3% (Y), 10,2 MJ/kg (EI), 81,4% (GCB).
- L'effetto delle condizioni operative è stato valutato mediante analisi RSM e ANOVA.
- Le condizioni ottimizzate sono state rapporto molare MeOH/olio 3, KOH 1,3% in peso, 50,7 °C e 350 giri/min.

Dichiarazione di interessi

ÿGli autori dichiarano di non avere interessi finanziari concorrenti o relazioni personali che avrebbero potuto influenzare il lavoro descritto in questo articolo.

ÿGli autori dichiarano i seguenti interessi finanziari/relazioni personali che potrebbero essere considerati come potenziali conflitti di interesse:

1 **Produzione di biodiesel da oli da cucina esausti: applicazione dei principi**
2 **della chimica verde all'ottimizzazione multi-obiettivo della transesterificazione**
3 **alcalina.**

4

5 Catia Giovanna Lopresto ^{1,*}, Rosy Paletta ¹, Antonio Scarpello ¹ e Vincenza Calabrò ¹

6 ¹ *Dipartimento di Informatica, Modellistica, Elettronica e Ingegneria dei Sistemi (DIMES), Università*
7 *della Calabria, 87036 Rende (Italia).*

8

9 ✉ Autore corrispondente Indirizzi e - mail: *catiagiovanna.lopresto@unical.it*

11

Astratto

12 Nel presente lavoro, la transesterificazione alcalina ha convertito l'olio da cucina domestico di scarto in

13 biodiesel, un'alternativa rinnovabile ai combustibili fossili. Dopo aver caratterizzato l'olio e scelto il

14 variabili indipendenti della reazione (rapporto molare metanolo-olio, concentrazione del catalizzatore,

15 temperatura e agitazione), tre variabili dipendenti sono state selezionate per analizzare il biodiesel

16 produzione a livello globale, considerando gli aspetti tecnici, energetici e ambientali. Pertanto,

Sono stati scelti come risposte 17 la resa del biodiesel, l'intensità energetica e il bilancio della chimica verde.

18 lavori considerati quattro metriche verdi normalizzate con i valori migliori vicini al 100% per calcolare

19 l'equilibrio della chimica verde e la "verdezza" della reazione, fornendo una panoramica completa

20 visione della sostenibilità della produzione di biodiesel. Dopo aver ottenuto un piano sperimentale utilizzando un

21 progettazione composita centrale, le risposte del processo in diverse condizioni operative sono state

22 valutati. Le condizioni ottimali sono state ottenute mediante la metodologia della superficie di risposta e

23 strumenti di ottimizzazione sia in un approccio a criterio singolo per ogni risposta che multi-obiettivo

24 approccio. Inoltre, è stata eseguita l'analisi della varianza per determinare la significatività di

25 modelli quadratici e gli effetti dei fattori indipendenti su ciascuna risposta. Quando i tre

Sono state ottimizzate simultaneamente 26 risposte, i risultati hanno mostrato una resa massima di estere dell'83,3%,

27 intensità energetica minima di 10,2 MJ/kg e bilancio massimo della chimica verde dell'81,4% a

28 metanolo rispetto all'olio, rapporto molare 3, concentrazione del catalizzatore KOH dell'1,3% in peso, temperatura di 50,7

29 °C e agitazione a 350 giri/min. Tuttavia, sono stati ottenuti risultati diversi quando un singolo

Sono stati utilizzati 30 criteri di prestazione, a dimostrazione dell'importanza di un approccio globale multi-obiettivo.

31 al processo che coinvolge i principi della chimica verde e l'ottimizzazione delle prestazioni del processo.

32

33 Contributi degli autori

34 CGL: concettualizzazione, cura dei dati, metodologia, validazione, visualizzazione, scrittura –
35 bozze originali, scrittura – revisione e modifica.

36 RP: analisi formale, software, validazione.

37 AS: indagine, software.

38 VC: acquisizione di finanziamenti, amministrazione del progetto, risorse, supervisione, scrittura – revisione e 39
modifica.

40 Conflitti di interesse

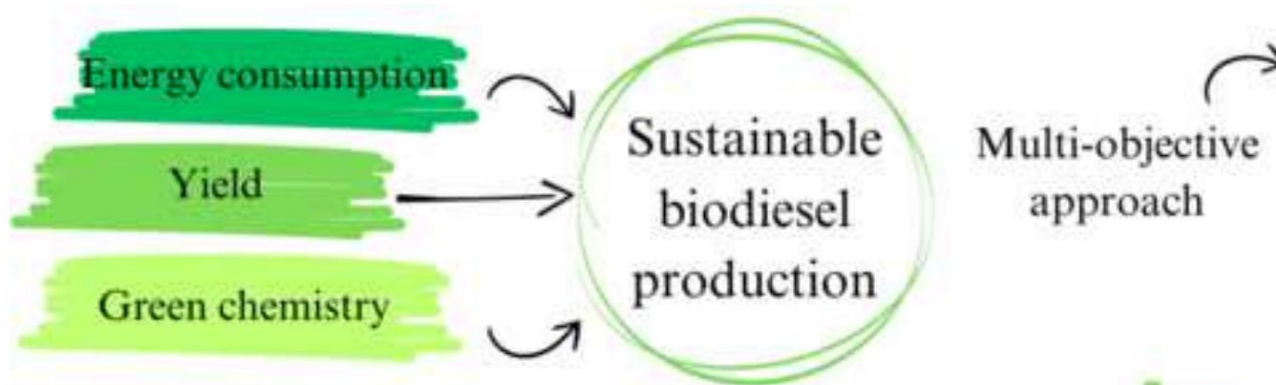
41 Gli autori dichiarano di non avere alcun conflitto di interessi.

42 Ringraziamenti

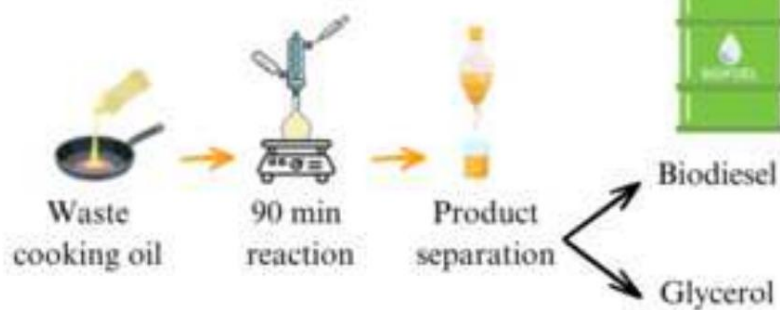
43 Gli autori ringraziano sentitamente il Dott. Vincenzo Mantino, la Dott.ssa Angela Fazio e la ILSAP srl 44 (Lamezia Terme,
Italia) per il prezioso supporto fornito nell'analisi di caratterizzazione dell'olio vegetale esausto e del biodiesel.

46 Finanziamenti

47 Questo lavoro è stato finanziato dal Ministero dell'Università e della Ricerca (MUR) italiano 48 attraverso il
progetto di ricerca ComESto (Community Energy Storage: Aggregated Management 49 of Energy Storage Systems
in Power Cloud, codice progetto ARS01_01259, CUP 50 H56C18000150005) e dal programma Next Generation
EU - NRRP italiano, Missione 4, Componente 2, 51 Investimento 1.5, bando per la creazione e il rafforzamento di
"Ecosistemi di Innovazione", costruendo 52 "Leader Territoriali di R&S" (Decreto Direttivo n. 2021/3277) attraverso
il progetto di ricerca 53 Tech4You (Tecnologie per l'adattamento ai cambiamenti climatici e il miglioramento della
qualità della vita, 54 codice progetto ECS 00000009, CUP H23C22000370006).



- M/O: 3-9
- KOH: 1-2%
- T: 45-55°C
- S: 350-350 rpm



Optimal	High	M/O	MeOH	T (°C)	S
D: 0.8809	90	90	20	50.0	4500
Desir	Low	30	1.0	50.0	3500
Desirability					
D: 0.8809					
Green Ch.					
Maximum					
y = 0.8138					
d = 0.0119					
Yield					
Maximum					
y = 0.8031					
d = 0.0138					
Et					
Maximum					
y = 10.2211					
d = 0.0110					

Commenti:

Riga n. 55: Tabella 1. Vantaggi e svantaggi delle diverse tecniche di produzione del biodiesel.

Commento: La diluizione e la microemulsione non producono biodiesel. Questi metodi riducono solo la viscosità dell'olio. Correggere la didascalia della tabella.

Grazie per il suo commento. Abbiamo corretto la didascalia della Tabella 1 come segue: "Vantaggi e svantaggi delle varie tecniche per ridurre la viscosità dell'olio o produrre biodiesel".

Commento: È necessario aggiungere ulteriori dettagli sull'analisi mediante gascromatografia. Viene menzionato che i cromatogrammi sono stati studiati utilizzando il software ChromNav 2.0. È stato utilizzato uno standard interno? Come sono stati identificati i picchi degli esteri metilici?

*Grazie per il suo commento. Abbiamo aggiunto le seguenti informazioni nella Sezione 2.4:
"I cromatogrammi sono stati analizzati utilizzando il software ChromNav 2.0 e i picchi di esteri, monogliceridi, digliceridi e trigliceridi sono stati identificati utilizzando rispettivamente oleato di metile, monooleina, dioleina e trioleina come standard."*

1 **Produzione di biodiesel da oli da cucina esausti: applicazione dei principi** 2 **della chimica verde all'ottimizzazione multi-obiettivo della transesterificazione** 3 **alcalina.**

4 5 **Astratto**

6 Nel presente lavoro, la transesterificazione alcalina ha convertito l'olio da cucina domestico di scarto in
7 biodiesel, un'alternativa rinnovabile ai combustibili fossili. Dopo aver caratterizzato l'olio e scelto il
8 variabili indipendenti della reazione (rapporto molare metanolo-olio, concentrazione del catalizzatore,
9 temperatura e agitazione), tre variabili dipendenti sono state selezionate per analizzare il biodiesel
10 produzione a livello globale, considerando gli aspetti tecnici, energetici e ambientali. Pertanto,
11 **La resa del biodiesel, l'intensità energetica e il bilancio della chimica verde sono stati scelti come risposte.**
12 lavori considerati quattro metriche verdi normalizzate con i valori migliori vicini al 100% per calcolare
13 **l'equilibrio della chimica verde e la "sostenibilità" della reazione, fornendo una visione completa**
14 **della sostenibilità della produzione di biodiesel.** Dopo aver ottenuto un piano sperimentale utilizzando un sistema centrale
15 progettazione composita, sono state valutate le risposte del processo in diverse condizioni operative.
16 condizioni ottimali sono state ottenute mediante la metodologia della superficie di risposta e strumenti di ottimizzazione in
17 sia un approccio a criterio singolo per ciascuna risposta che un approccio multi-obiettivo. Inoltre, il
18 analisi della varianza è stata eseguita per determinare la significatività dei modelli quadratici e il
19 **effetti dei fattori indipendenti su ciascuna risposta. Quando le tre risposte erano simultaneamente**
20 **ottimizzati, i risultati hanno mostrato una resa massima di estere dell'83,3%, intensità energetica minima di**
21 **10,2 MJ/kg e un bilancio massimo di chimica verde dell'81,4% con un rapporto molare metanolo/olio di**
22 **3, concentrazione del catalizzatore KOH dell'1,3% in peso, temperatura di 50,7 °C e agitazione a 350 giri/min.**
23 **Tuttavia, sono stati ottenuti risultati diversi quando è stato utilizzato un unico criterio di prestazione,**
24 **indicando l'importanza di un approccio globale multi-obiettivo al processo che coinvolge il verde**
25 **principi di chimica e ottimizzazione delle prestazioni di processo.**
26 **Parole chiave:** biodiesel, ottimizzazione multi-obiettivo, chimica verde, transesterificazione, rifiuti

27 oli da cucina, metodologia di superficie di risposta.

28

29 **1. Introduzione**

30 Lo standard ASTM (American Society for Testing and Materials) definisce il biodiesel come un apolare

31 miscela di esteri alchilici (solitamente esteri metilici degli acidi grassi, FAME) con lunghe catene di acidi grassi.

32 Negli ultimi decenni, il biodiesel ha attirato una notevole attenzione per la sua versatilità in

33 applicazioni come un materiale a cambiamento di fase (De Paola e Lopresto, 2021) e un solvente verde

34 (Knot he e Razon, 2017), nonché usi innovativi come plastificante e lubrificante. Tuttavia,

35 La sua applicazione più importante è come alternativa ecologica al gasolio convenzionale. Biodiesel

36 offre diversi vantaggi, tra cui la riduzione delle emissioni inquinanti e del particolato,

37 mitigazione degli impatti del riscaldamento globale, maggiore indipendenza energetica dei paesi e impatto positivo

38 effetti sull'agricoltura (De Paola et al., 2021a). Nonostante questi benefici, l'adozione diffusa

Il 39% del biodiesel è limitato dal suo alto prezzo di produzione, dalla bassa disponibilità di materie prime e dalle fluttuazioni del prezzo del petrolio.

40 prezzi e un sostegno politico incoerente (Suhara et al., 2024). Inoltre, la produzione di biodiesel da

41 fonti di rifiuti hanno attirato l'attenzione come alternativa sostenibile per evitare l'impatto ambientale

42 conseguenze della coltivazione dedicata di materie prime, come la deforestazione e la perdita di biodiversità,

43 spesso associato all'espansione delle piantagioni come l'olio di palma nelle regioni tropicali (Ali Ijaz Malik et

44 et al., 2024). Data la loro consolidata infrastruttura di raccolta ed elaborazione, ciò evidenzia l'

45 potenziale dei materiali di scarto come l'olio da cucina esausto (WCO) e i grassi animali come economicamente redditizi

46 materie prime.

47 L'olio può essere diluito, microemulsionato o convertito chimicamente da molte tecnologie da più

48 pirolisi e transesterificazione tradizionali a metodi meno convenzionali come la pirolisi reattiva

49 distillazione e condizioni supercritiche, microonde, ultrasuoni, membrana, plasma, ecc. Il

Nella Tabella 1 sono riassunti 50 vantaggi e svantaggi di ciascuna tecnica (Abbaszaadeh et al.,

512012 ; Babadi et al., 2022; Bashir et al., 2022; Singh et al., 2020; Zulqarnain et al., 2021).

52 **Tabella 1.** Vantaggi e svantaggi di varie tecniche per ridurre la viscosità dell'olio o produrre biodiesel.

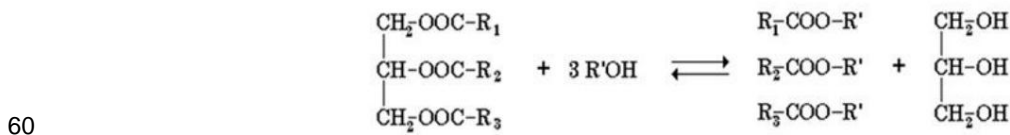
Tecnologie di produzione	Vantaggi:	Svantaggi
Diluizione	Semplicità del processo.	Depositi di carbonio nel cilindro del motore, combustione inefficace.
Microemulsione	Semplicità del processo.	Carburante meno volatile e più stabile, con viscosità più elevata.
Pirolisi	Semplicità del processo e basse emissioni.	Elevati costi di installazione, elevato residuo carbonioso, minore purezza, requisiti di clinker ad alta temperatura.
Transesterificazione	Il biodiesel presenta caratteristiche paragonabili al gasolio di origine fossile e si presta facilmente alla produzione su scala industriale.	Bassa efficienza di conversione, non riutilizzabilità del catalizzatore.
distillazione catalitica	Semplice separazione dei prodotti.	L'utilizzo di solventi e la velocità di reazione dipendono dal recupero del catalizzatore.
Distillazione reattiva	La possibilità di lavorare materie prime con un elevato contenuto di acidi grassi liberi, la semplicità del processo, il minore fabbisogno di metanolo e la semplice separazione dei prodotti.	L'elevata richiesta di energia e la conversione del processo sono influenzate dall'efficienza del catalizzatore.
assistito da microonde transesterificazione	Elevate velocità di reazione, basse perdite di calore, alta resa, maggiore purezza del biodiesel e semplice separazione del prodotto.	La conversione del processo è fortemente influenzata dall'attività del catalizzatore ed è difficile da scalare a livello commerciale a causa del riscaldamento incontrollato.
Transesterificazione assistita da ultrasuoni	Elevate velocità e rese di reazione; riduzione del consumo energetico, della quantità di catalizzatore, dei costi di produzione, dei tempi di separazione, della temperatura di reazione e del rapporto alcol/olio.	Maggiore richiesta di catalizzatore, formazione di sapone, costi elevati, difficoltà di scalabilità.
Assistito dal plasma transesterificazione	Tempi di reazione molto brevi, indipendenza dal catalizzatore e assenza di saponi.	Difficile controllo del meccanismo di reazione. Costo elevato.
Transesterificazione assistita da elettrolisi	Basse temperature, tempi di reazione brevi e la presenza di acqua aumentano la resa. La presenza di acidi grassi liberi e acqua non crea problemi ed è economica.	Sensibilità a pH elevati. È necessario monitorare costantemente la conduttività dell'elettrolita.
Assistenza di particelle magnetiche transesterificazione	Non limitato dagli svantaggi della filtrazione, calore a bassa pressione, separazione efficiente	Agglomerazione di catalizzatori magnetici, rivestimento preliminare di catalizzatori organici.
Transesterificazione con fluidi supercritici	Elevata velocità di reazione, elevata efficienza di conversione, assenza di catalizzatori, nessun problema in presenza di acidi grassi liberi e acqua e nessun pretrattamento richiesto.	Sono necessari elevati livelli di energia, costi elevati, temperature elevate (250-400 °C) e alta pressione (40 MPa). Non è facile passare alla scala industriale.
Transesterificazione con liquidi ionici	Elevata stabilità chimica e termica, elevata attività catalitica, bassa o trascurabile pressione di vapore e infiammabilità, minore tossicità rispetto ai solventi organici, ampia gamma di applicazioni, liquidi a temperatura ambiente e possibile riciclabilità.	Costi di sintesi elevati, limitazioni nelle applicazioni su larga scala, non biodegradabilità, elevata viscosità e difficoltà di separazione.
Transesterificazione con solventi eutettici	Semplicità di preparazione, elevata purezza, basso costo, assenza di reattività con l'acqua e di tossicità, biodegradabilità.	Formazione di un'interfaccia liquido-liquido complessa, incertezza sulla stabilità dopo utilizzi prolungati e durante l'intero ciclo di vita del processo.
transesterificazione biocatalitica	Processo ecocompatibile, separazione semplificata del prodotto, riciclabilità dei biocatalizzatori, elevata qualità del prodotto.	Costo iniziale elevato, inibizione da parte del glicerolo, immobilizzazione complessa tecniche, tassi di reazione più bassi.

54 Diversi ricercatori hanno prestato maggiore attenzione alla transesterificazione per la produzione di biodiesel, come

55 presenta diversi vantaggi, come l'impiego di varie materie prime, la produzione di biodiesel

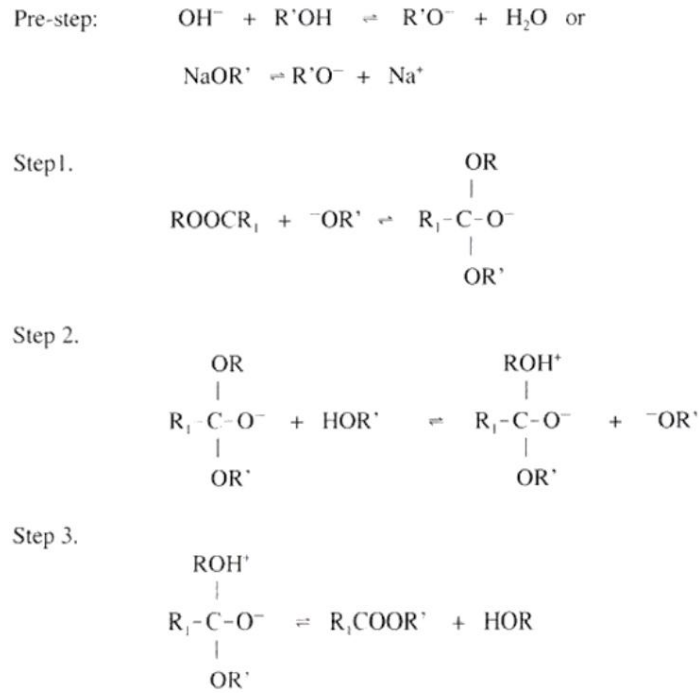
56 con buone proprietà del carburante, riduzione della viscosità del carburante, miscibilità del biodiesel con qualsiasi

57 proporzione di combustibili fossili, rapporto costi-efficacia ed elevata efficienza di conversione (Dwivedi et al., 2022;
 58 Mandari e Devarai, 2022). La transesterificazione è la conversione dei trigliceridi in biodiesel
 59 utilizzando alcoli (tipicamente metanolo o etanolo), come mostrato nella Figura 1.



61 **Figura 1.** Transesterificazione dei trigliceridi con alcol per produrre biodiesel (miscela di esteri metilici
 62 o etilici) e glicerolo (R1, R2, R3: acidi grassi a catena lunga; R': gruppo carbonioso a catena corta).
 63

64 I catalizzatori svolgono un ruolo significativo nel processo di transesterificazione (Bohlouli e Mahdavian,
 65 2021) e sono classificati come chimici (acidi o alcali) e biologici (enzimi) (Lopresto et al.,
 66 2019, 2015). La selezione di qualsiasi catalizzatore dipende dalla qualità dell'olio, dalla quantità di contenuto di FFA in
 67 olio, condizioni operative, attività del catalizzatore richiesta, costo e disponibilità (Mandari e Devarai,
 68 2022). La transesterificazione catalitica chimica è adottata a livello industriale e comprende
 69 catalisi omogenea o eterogenea (Okechukwu et al., 2022). Catalizzatori omogenei,
 70 distinti in alcalini (come l'idrossido di potassio o di sodio) o acidi (principalmente solforico o
 71 acido fosforico), sono comunemente usati nella produzione commerciale di biodiesel poiché possiedono
 72 elevata attività catalitica (Dwivedi et al., 2022). Il meccanismo di reazione alcalina comprende
 73 tre fasi distinte (fare riferimento alla Figura 2). La fase iniziale prevede un attacco da parte dell'anione alcolico
 74 (ione alcossido) sull'atomo di carbonio carbonilico della molecola di trigliceride, formando un tetraedro
 75 intermedio. Nella fase successiva, l'intermedio tetraedrico reagisce con un alcol, quindi
 76 rigenerando l'anione dell'alcol. La terza e ultima fase prevede il riarrangiamento del
 77 intermedio tetraedrico prodotto durante la seconda fase, che produce l'estere dell'acido grasso e
 78 un digliceride.



79

80

Figura 2. Meccanismo di transesterificazione alcalina dei trigliceridi.

81 I catalizzatori alcalini sono generalmente utilizzati nella reazione grazie alla loro elevata disponibilità e al loro rapporto costo-efficacia.

82 e una corrosività inferiore rispetto agli acidi. Inoltre, richiedono condizioni operative moderate e il

83 La velocità della reazione catalizzata da basi è circa 4000 volte superiore a quella della catalisi acida, con il

84 la stessa quantità di catalizzatore utilizzata, motivo per cui è più utilizzato per applicazioni industriali. Tuttavia,

85 La catalisi alcalina ha limiti tecnologici legati alla sensibilità del processo ai reagenti

86 purezza e presenza di acqua nell'olio di avviamento, causando idrolisi indesiderata e

87 reazioni di saponificazione con conseguente minore resa di biodiesel e più difficili e costose

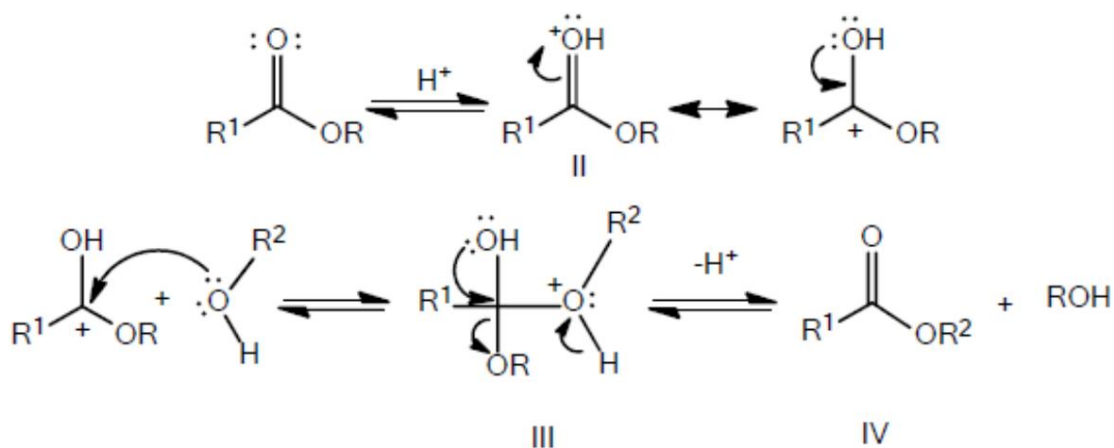
88 processo a valle (Lopresto et al., 2025; Marchetti et al., 2007).

89 La transesterificazione catalizzata da acido (Fig. 3) comporta la protonazione del gruppo carbonilico dell'estere,

90 formando il carbocatione (II). In seguito a un attacco nucleofilo da parte dell'alcol, questo produce il

91 intermedio tetraedrico (III), che elimina l'alcol per formare il nuovo estere (IV) e

92 rigenerare il catalizzatore H^+ (Pathak, 2015).



93

94

Figura 3. Meccanismo di transesterificazione acida dei trigliceridi.

95 A causa della bassa velocità di reazione, della temperatura più elevata (55–80 °C) e dell'elevato rapporto molare alcol/olio

Il rapporto 96 richiesto è di 30:1, la transesterificazione catalizzata da acido non ha ottenuto la stessa attenzione della

97 processo alcalino. Tra gli aspetti negativi, la corrosione di apparecchiature, valvole e tubi in

98 Il contatto con la miscela di reazione viene aggiunto, con conseguente richiesta di misure più costruttive.

99 Tuttavia, i catalizzatori acidi non danno luogo alla reazione di saponificazione indesiderata in presenza

100 di acidi grassi liberi (FFA) e acqua nell'olio di partenza. Pertanto, è consigliabile utilizzare la catalisi acida

101 con oli contenenti un alto contenuto di FFA, eventualmente in una fase di reazione preliminare (Lopresto,

102 2024). Sebbene la transesterificazione omogenea alcalina convenzionale porti rapidamente ad alti risultati

103 conversioni di trigliceridi a velocità di reazione elevate, la richiesta di energia è elevata per i post-trattamenti e

104 I processi di purificazione del prodotto e di recupero del catalizzatore sono complessi, come il raffreddamento acquoso,

105 acque reflue e perdita di catalizzatori (Tan et al., 2016). Tali problemi critici possono essere superati con

106 catalisi eterogenea, sia basica (zeoliti basiche, ossidi di metalli alcalino-terrosi, idrotalciti) che

107 acidi (ZrO_2 , resine a scambio cationico, eteropoliacidi solidi, zeoliti). Hanno un'elevata attività,

108 elevata selettività, riutilizzabilità, facile separazione dai prodotti e proprietà di tolleranza all'acqua

109 (Ruhul et al., 2015). Inoltre, evitano la formazione di saponi durante la reazione e rendono il

110 catalizzatore facilmente recuperabile, ma con possibile lisciviazione dei siti attivi del mezzo durante il

111 contaminazione della reazione e del prodotto, disattivazione del catalizzatore, limitazione del trasferimento di massa, rese inferiori

112 a tempi di reazione e temperature più elevati, bassa scalabilità e costi totali elevati (Gupta e Pal
113 Singh, 2023; Mukhtar et al., 2022; Stoytcheva e Montero, 2011).

114 Al fine di ridurre il costo del prodotto biodiesel, sono state sviluppate nuove materie prime e catalizzatori petroliferi.
115 sono stati sviluppati come liquidi ionici di base (Zhang et al., 2024a, 2024b; Zhang e Sun, 2023)
116 e lipasi liquide a basso costo (Sun et al., 2021; Sun e Li, 2020). Inoltre, il passaggio da
117 tecnologia attuale basata sulla catalisi alcalina omogenea a un nuovo approccio basato su
118 catalizzatori eterogenei rappresentano una sfida fondamentale per la produzione di biodiesel a basso costo (Farouk
119 et al., 2024). Tuttavia, non è ancora maturo per l'applicazione commerciale ed è tuttora in fase di sviluppo.

120 Pertanto, la transesterificazione alcalina omogenea è la tecnica più comunemente impiegata
121 nella produzione industriale di biodiesel da WCO, una materia prima economicamente redditizia derivata da
122 residui domestici, di ristoranti e di trasformazione alimentare (Lopresto et al., 2024). Tre catalizzatori sono
123 solitamente utilizzati per la transesterificazione catalizzata da alcali: idrossido di sodio (NaOH), potassio
124 idrossido (KOH) e metossido di sodio (CH₃ONa). La maggior parte degli studi mostra che il migliore
125 proprietà del biodiesel sono state ottenute utilizzando KOH come catalizzatore (Darnoko e Cheryan, 2000;
126 Dorado et al., 2004; Encinar et al., 2005; Karmee e Chadha, 2005; Meher et al., 2006; Ugheoke
127 et al., 2007). Inoltre, alcuni studi mostrano i migliori risultati come combustibile utilizzando NaOH (Felizardo et al.,
128 del 2006; Foon Cheng e Hock Chuah, 2004; Oliveira et al., 2005; Vicente et al., 2004). In un altro
129 studio, hanno mostrato tendenze simili nella conversione dei trigliceridi in esteri, raggiungendo un valore simile
130 di contenuto di estere nel prodotto. Tuttavia, la quantità di NaOH utilizzata era inferiore a quella di KOH
131 e CH₃ONa per la stessa massa di materia prima olio. Tuttavia, dopo la reazione e il prodotto
132 separazione, la miscela di prodotto è stata separata in due strati liquidi per KOH. Al contrario, un
133 miscela di glicerolo e sapone allo stato solido è stata formata per NaOH e CH₃ONa. Poiché il più basso
134 fase solida non poteva fluire direttamente dal fondo dell'unità di separazione, utilizzando KOH come
Il catalizzatore 135 è indubbiamente più conveniente e semplice poiché lo strato di glicerolo in liquido
Lo stato 136 può essere rimosso facilmente facendo defluire direttamente dal fondo dell'unità di separazione. Per

137 per questo motivo, il KOH è comunemente usato per produrre biodiesel utilizzando olio da cucina esausto (Leung e
138 Guo, 2006).

139 In primo luogo, questo studio mira a ottimizzare le condizioni operative per la conversione dell'olio vegetale esausto domestico in

140 biodiesel utilizzando la metodologia di superficie di risposta (RSM) applicata a un disegno composito centrale

Piano sperimentale basato su 141 (CCD). Ottimizzazione dei parametri che influenzano la transesterificazione

Il processo 142 è fondamentale per migliorare l'efficienza della produzione di biodiesel. RSM fornisce la statistica

143 quadro di riferimento per l'analisi dei dati sperimentali raccolti utilizzando progetti come il CCD, generando un

144 modello di superficie di risposta. Questa relazione matematica descrive come le variabili di input influenzano

145 la variabile di risposta. Il CCD combina punti fattoriali e assiali, consentendo un'esplorazione efficiente

146 del metodo RSM con un minor numero di prove sperimentali e contribuendo a stimare la non linearità della dipendenza

147 variabili, massimizzando le informazioni dai risultati sperimentali. Utilizzando un minor numero di esecuzioni, il CCD aiuta

148 ridurre il costo complessivo e il tempo associato alla sperimentazione. La combinazione di CCD e

149 RSM consente di identificare le condizioni ottimali, portando a un miglioramento del processo o del prodotto

150 risultati. Insieme, riducono al minimo i tempi e i costi di sperimentazione, migliorano il processo

151 comprensione e consentono la previsione delle risposte. Sebbene l'ottimizzazione del biodiesel

La produzione di 152 da WCO è stata ampiamente studiata, i risultati riportati variano significativamente a causa

153 a causa dell'eterogeneità delle materie prime, come riassunto nella Tabella 2.

154

155 **Tabella 2.** Ottimizzazione della transesterificazione alcalina omogenea in batch da olio vegetale esausto mediante RSM dal 2014.

Sinonimo	Temperatura [°C]	Conversione dell'alcol in olio rapporto molare	Quantità di catalizzatore [% peso]	Intensità di miscelazione [rpm]	Tempo di reazione [min]	Resa del biodiesel [%]	Rif.
metanolo	24.44	6.52:1	0,78 (NaOH)	499,67	19,99	100	(Bobadilla et al., 2017)
	40	6:1 (v/v)	2 (NaOH)	-	180	95,71	(Adekoya et al., 2015)
	40	9:1	1 (NaOH)	300	90	83,6	(García-Moreno et al., 2014)
	52.7	7,54:1	0,875 (KOH)	266	70.2	99	(El-Gendy et al., 2015)
	55	8:1	0,6 (KOH)	-	80	92,43	(Jeyakumar et al., 2019)
	55	60 (% vol)	0,5 (KOH)	1000	90	93,3	(Milano et al., 2018b)
	57,50	8,5:1	0,25 (KOH)	600	180	93	(Razzaq et al., 2020)
	60	5:1	0,75 (KOH)	-	80	92	(Dubey et al., 2020)
	60	7.2:1	1,27 (KOH)	300	60	83,94	(Tacias-Pascacio et al., 2019)
	60-62	9.51-10.67:1	0,86-1,24 (KOH)	400	70-80	97,7-98,5	(Ayoola et al., 2016)
	62	4,5:1	1.2 (KOH)	600	75	93	(Yatish et al., 2016)
	62,75	6,05:1	0,77 (KOH)	-	72,63	93.124	(Özgür, 2021)
	65	3:1	0,55 (KOH)	-	45	95,28	(Gumahin et al., 2019)
	65	7,5:1	1.4 (KOH)	500	60	99,38	(Hamze et al., 2015)
	65	9:1	0,72 (NaOH)	-	45	92,05	(Atapour et al., 2014)
	65	15:1	5 (KOH)	700	150	95,40	(Ahmad et al., 2023)
	65	0,15:1 (v/v)	0,75 (NaOH) (%p/v) 800-900	1,13 (NaOH)	90	97	(Kiran e Hebbar, 2021)
	73,8	6,58:1	824,45 0,774 (KOH)	-	74.02	95,92	(Najafi et al., 2018)
Metanolo	-	59,6 (% v/v)	-	600	7.15	97,65	(Milano et al., 2018a)
(con l'ausilio di microonde)	-	10:1	1,05 (KOH)	350	3	94	(Bajwa et al., 2024)
	50	7:1	0,65 (KOH)	8 s acceso/22 s spento (durata dell'impulso)	9.6	96,55	(Sharma et al., 2019)
	75	6:1	1 (KOH)	600	1	93	(Selvaraj et al., 2019)
Metanolo (+ nuovo solvente)	36,83	4:1	0,5 (KOH)	1000	10	94,83	(Bhonsle et al., 2022)
metanolo (con l'ausilio di ultrasuoni)	50	6:1	0,5 (KOH)	-	10	98	(Oza et al., 2021a, 2021b)
metanolo (con l'ausilio di ultrasuoni + co-solvente)	40	6:1	2 (KOH)	7 secondi acceso/1 secondo spento (tempo di pulsazione)	-	98,5	(Bai et al., 2022)

metanolo (cavitazione idrodinamica)	55	12:1	14 (KOH) [g]	-	42,5	100	(Halwe et al., 2021)
Etanolo	60	6:1	1 (etossido di sodio)	600	180	96,5 (%FAEE nel biodiesel) 89,75	(Ortega et al., 2021)
	60	12,9:1	1,62 (KOH)	200	60	95,53	(Danane et al., 2022)
	64,96	7,005:1	1,25 (NaOH)	592.18	88.02		(Najafi et al., 2018)
Etanolo	70	-	1 (KOH)	-	200 s	97	(Thirugnanasambandham et al., 2017)
(con l'ausilio del forno a microonde)							

157 In letteratura, tempo di reazione, tipo di alcol, rapporto molare alcol-olio, temperatura di reazione, catalizzatore
158 quantità e intensità di miscelazione sono state generalmente ottimizzate mediante RSM per ottenere il massimo biodiesel
159 di resa da WCO. Tuttavia, la resa più elevata non garantisce il processo più ecologico. Infatti,
160 per garantire la sostenibilità di un processo o di un prodotto e promuovere la transizione da un modello lineare
161 economia per passare a un'economia circolare, diventa essenziale utilizzare i principi della cosiddetta economia verde
162 chimica e ingegneria verde, che sono state stabilite negli ultimi decenni (Mulvihill et
163 et al., 2011). Pertanto, è necessario adottare un approccio di ottimizzazione più completo che coinvolga le tecnologie verdi.
164 principi di chimica sono necessari, considerando i reagenti consumati, i solventi non recuperati e
165 consumo energetico. Nonostante ciò, è stata prestata pochissima attenzione a una visione più ampia del
166 processo, che considera la resa del biodiesel, gli aspetti energetici e la sostenibilità ambientale
167 (De et al., 2019; Outili et al., 2020; Patle et al., 2014). Pertanto, abbiamo scelto un approccio multi-obiettivo
168 approccio per studiare la transesterificazione catalizzata da alcali da WCO. L'effetto del
169 temperatura, il rapporto molare metanolo-olio, la quantità di catalizzatore e l'agitazione sul WCO
È stata studiata la transesterificazione 170. Sono stati analizzati i rendimenti, il consumo energetico e le metriche verdi.
171 ottenuti sperimentalmente, e modelli quadratici hanno correlato ciascuna risposta studiata ai quattro fattori.
172 La significatività dei fattori e dei modelli è stata determinata mediante analisi della varianza (ANOVA)
173 con il software Minitab 18. Infine, le condizioni operative sono state analizzate mediante RSM e
174 L'ottimizzazione multi-obiettivo è stata confrontata con l'ottimizzazione a obiettivo singolo.

175 **2. Sperimentale**

176 **2.1 Prodotti chimici**

177 Honeywell ha fornito acetone (>99,8%), acetonitrile (>99,9%), dietiletere (99,8%), etanolo
178 (>98%) e metanolo (99,8%). VWR Chemicals ha fornito idrossido di sodio (99,2%) e
179 idrossido di potassio (85,5%) e Fluka Chemika ha fornito fenoltaleina (>99%).

180 **2.2 Oli da cucina esausti**

181 WCO è una materia prima molto eterogenea con varie proprietà a seconda del tipo di vergine

182 olio e procedura di frittura. L'olio esausto utilizzato in questo esperimento era olio di scarto proveniente dalla cottura domestica.

183 operazioni con una miscela di olio d'oliva, olio di semi di girasole e olio di arachidi, utilizzate per friggere una o due volte

184 due volte. In primo luogo, i residui solidi degli alimenti nell'olio di frittura sono stati rimossi mediante una prima filtrazione grossolana con un

185 filtro di cottura in acciaio e una successiva filtrazione sottovuoto. Quindi, l'acidità e l'umidità sono state

186 misurate tramite titolazione. Nello specifico, il contenuto di FFA è stato determinato tramite titolazione acido-base

187 secondo EN 14104 (Özbay et al., 2008), con una soluzione titolante di NaOH 0,01 M, un 50:50

188 soluzione in volume di dietilene ed etanolo (a cui viene aggiunto olio) e fenoltaleina come

189 un indicatore. In dettaglio, sono stati solubilizzati 2 g di olio e 1 g di fenoltaleina per 100 ml di solvente,

190 e la soluzione titolante è stata aggiunta fino al punto di viraggio con la comparsa di un colore rosa.

191 Acidità (A), la quantità di idrossido di sodio che neutralizza gli acidi grassi contenuti in un grammo

192 del campione, è stato ottenuto tramite l'equazione 1 o 2.

$$193 \quad A (\%) = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{WOA}}}{1000 \cdot m_{\text{sample}}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$194 \quad UN \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g campione}} \right) = \frac{C_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{WKOH}}}{m_{\text{sample}}} \quad (2)$$

195 dove C [mmol/mL] era la concentrazione di NaOH o KOH nella soluzione titolante, V [mL] era

196 il volume della soluzione titolante sommato al punto di cambiamento di colore, MWOA era il

197 peso molecolare [mg/mmol] dell'acido oleico (OA) utilizzato come riferimento, MWKOH era il peso molecolare

198 peso [mg/mmol] di idrossido di potassio (KOH) pari a 56,1 e m [g] era la massa del

199 campioni di olio utilizzati per la titolazione.

200 La presenza di acqua è stata misurata mediante titolazione coulometrica nel sistema MKC-501 Karl Fischer

201 Titolatore di umidità (coulometrico) della Kyoto Electronics (KEM). Dopo una pre-titolazione (iniezione

202 5 mL di catolita nella buretta interna e 150 mL di anolita nella cella di titolazione), un campione

203 di olio vengono iniettati nella cella di titolazione. Quindi, inizia l'elettrolisi e viene effettuata la titolazione. In

204 la titolazione di Karl Fischer, lo iodio viene generato dall'elettrolisi di uno ioduro contenuto nel

205 ml di solvente vengono caricati nella cella di titolazione, alla quale viene aggiunto il campione da analizzare dopo la pesatura.

206 Il processo elettrolitico e la successiva misurazione quantitativa dello iodio generato

207 stechiometricamente in funzione del contenuto di acqua nel campione, sono resi possibili da un

208 cella elettrolitica e un doppio elettrodo di Pt. Infine, l'umidità rilevata e l'acqua titolata

Vengono visualizzati 209 importi.

210 La composizione degli acidi grassi dell'olio di cocco integrale determina le caratteristiche degli oli e, pertanto,

211 del biodiesel ottenuto. Gli acidi grassi dei gliceridi presenti nell'olio sono stati convertiti in

212 i rispettivi esteri metilici mediante esterificazione. Un gascromatografo Clarus 500 (GC) con il

213 N9316354 Colonna capillare Elite-FFAP (30 m x 0,32 mm ID x 0,25 µm) di PerkinElmer

Il metodo 214 è stato utilizzato per valutare il contenuto di esteri e metil esteri degli acidi grassi secondo la norma UNI EN.

215 14103 metodo. Il peso molecolare medio dell'olio (M_{Woil}) è stato calcolato secondo il

Analisi di 216 acidi grassi mediante l'equazione 3 (Atapour et al., 2014):

$$217 \quad M_{Woil} = 3 \sum (M_{Wi} \cdot x_i) \quad (3)$$

218 dove M_{Wi} e x_i rappresentano rispettivamente il peso molecolare e la frazione di massa dell'i-esimo acido grasso.

219 **2.3 Piano sperimentale**

220 Sulla base della letteratura (De Paola et al., 2021a; Issariyakul e Dalai, 2012; Pisarello et al., 2018),

Sono stati scelti 221 quattro parametri operativi da variare per valutare l'effetto sulla resa del biodiesel, sull'energia

222 consumo e sostenibilità del processo. Le quattro variabili indipendenti erano il rapporto molare metanolo/olio.

223 rapporto M/O (3; 6; 9), contenuto di KOH (1%; 1,5%; 2%), temperatura T (45 °C; 50 °C; 55 °C) e

224 agitazione S (350 giri/min; 400 giri/min; 450 giri/min). È stato sviluppato un piano sperimentale (Tabella 3).

225 basato su un progetto composito centrale (CCD) tramite il software Minitab 18.

226 **Tabella 3.** È stato sviluppato un piano sperimentale utilizzando il software Minitab®.

Ordine di esecuzione	M/O	%KOH	T (°C)	S (giri/min)
	9	2	55	450
1	9		55	450
2,3	6	1, 1,5	50	400
4	9	1	55	350
5	3	1	55	450
6	9	1	45	450
7	3		45	350
8	9	1,1	45	350

9	9	2	45	450
10	3	2	45	350
11	3	2	55	350
12	3	2	45	450
13	3		45	450
14	3	1.1	55	350
15	9	2	45	350
16	3	2	55	450
17	6	1.5	50	400
18	9	2	55	350
19	6	1.5	45	400
20	6	1.5	50	350
21	6	1.5	50	400
22	6	1.5	50	400
23	6	1.5	50	450
24	6	2	50	400
25	3	1.5	50	400
26	6	1.5	55	400
27	6		50	400
28	9	1.1.5	50	400

227

2.4 Reazione

228 Le prove di reazione sono state eseguite in modalità batch in un sistema costituito da un riscaldamento magnetico

229 piastra, un pallone di vetro a tre colli con fondo tondo e una colonna di condensazione collegata a un

230 Bagno termostatico Crioterm impostato a una temperatura dell'acqua di raffreddamento di 20 °C per l'azione refrigerante di

231 il condensatore in un circuito chiuso. Il pallone fungeva da reattore ed era dotato di tre colli:

232 un collo laterale era destinato all'inserimento di una termocoppia per misurare la temperatura; il

233 Un altro collo laterale è stato utilizzato per l'inserimento dei reagenti e il prelievo del campione della miscela di reazione

234 da analizzare; il terzo, infine, era quello superiore, utilizzato per il collegamento con una bolla a sei componenti.

235 condensatore per il recupero del metanolo evaporato durante la reazione, che è stato poi

236 condensato e fatto ricadere nella miscela di reazione (Fig. 4). L'agitazione è stata garantita

237 da un magnete messo in rotazione dall'azione magnetica della piastra riscaldante su cui era la fiaschetta

238 posti disponibili.



239

240

Figura 4. Sistema di reazione in batch.

241 L'olio è stato preriscaldato all'interno del pallone fino al raggiungimento della temperatura di reazione. Secondo

242 Tabella 3, i valori di velocità di agitazione (350-450 giri/min) e temperatura (45-55 °C) variavano in ogni prova.

243 Quindi, è stata aggiunta la soluzione formata da metanolo e idrossido di potassio, precedentemente preparata.

244 all'olio. Ogni test di reazione è stato condotto per 90 minuti. Campioni della miscela di reazione sono stati

245 prelevati a tempi prestabiliti e conservati nel congelatore a -20 °C fino all'analisi. Le concentrazioni di

246 trigliceridi ed esteri nella miscela di reazione sono stati analizzati mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni

247 Cromatografia (HPLC), modello Jasco 4000, colonna Adsorbosphere HS C18 (Alltech, 250 mm

248 x 4,6 mm x 5 μ m), fase mobile acetone/acetonitrile 70:30 v/v, flusso 1 mL/min, anello di iniezione 20

249 μ L, modalità pompa Gradiente di pressione singolo, rivelatore RI, tempo di analisi 40 min. Questo è un comune

250 metodo per la separazione di esteri, monogliceridi, digliceridi e trigliceridi, che hanno

251 tempi di ritenzione diversi. I cromatogrammi sono stati analizzati utilizzando il software ChromNav 2.0 e

252 i picchi di esteri, monogliceridi, digliceridi e trigliceridi sono stati identificati utilizzando il metile

253 oleato, monooleina, dioleina e trioleina sono stati utilizzati come standard, rispettivamente.

254

2.5 Separazione del prodotto e lavaggio del biodiesel

255 Dopo la reazione, ogni miscela di reazione è stata trasferita per 24 ore in un imbuto separatore per
 256 separano gli esteri e il glicerolo in due strati distinti a causa delle loro diverse densità. Dopo il
 257 separazione, sono state misurate le masse delle fasi di biodiesel e glicerolo. Quindi, biodiesel grezzo
 Il campione 258 è stato lavato ripetutamente con acqua distillata al 30% v/v. Questo passaggio è stato cruciale per rimuovere l'eccesso.
 259 glicerolo, metanolo o idrossido di potassio. Il lavaggio iniziale ha reso l'acqua torbida; quindi,
 260 è stato lasciato decantare per un'ora ed è stato centrifugato a 4000 giri al minuto per 10 minuti. Il lavato
 261 biodiesel è stato quindi estratto dalla miscela biodiesel-acqua. Il processo di lavaggio è stato
 262 ripetuto fino a quando l'acqua non è diventata limpida. Il biodiesel puro è stato estratto e conservato in un contenitore conico
 263 fiaschette.

264 La resa del biodiesel grezzo è definita nell'equazione 4 (Kerras et al., 2018):

$$265 \quad \text{Biodiesel grezzo } Y = \frac{\text{massa di biodiesel grezzo (g)}}{\text{massa dell'olio (g)}} \quad (4)$$

266 dove "massa di biodiesel grezzo" è la massa della fase estere dopo la separazione dal
 267 fase glicerolo; "massa di olio" è la massa di olio utilizzata come reagente.

268 La resa di esteri dopo 90 minuti considera la percentuale in massa di esteri nel biodiesel grezzo
 269 sulla base delle analisi HPLC (Equazione 5).

$$270 \quad \text{eri} = \text{Biodiesel grezzo } Y \quad \ddot{y} \% \text{esteriHPLC}/100 \quad (5)$$

271 dove il biodiesel grezzo Y è definito nell'equazione 4.

272 **2.6 Analisi del biodiesel grezzo**

273 Si è scoperto che l'andamento dell'indice di rifrazione della miscela di reazione è correlato all'olio
 274 conversione in biodiesel (Zabala et al., 2014). Questa analisi, effettuata sul biodiesel dopo la sua
 275 separazione dal glicerolo mediante un rifrattometro digitale portatile (Hanna Instruments), consente la
 276 monitoraggio online del progresso della reazione e acquisizione dei dati in un modo relativamente semplice e affidabile,
 277 e in modo economicamente vantaggioso (Tubino et al., 2014).
 278 Inoltre, il biodiesel grezzo è stato analizzato utilizzando lo strumento Turbiscan® per 15 minuti a 25

279 °C, con scansioni ogni minuto per valutare la sua stabilità e i possibili fenomeni di separazione di fase
280 e destabilizzazione. Turbiscan® si basa sulla diffusione multipla della luce e viene utilizzato per rilevare fino a 200
281 volte più rapidamente dei fenomeni di destabilizzazione dell'occhio umano, come la sedimentazione,
282 coalescenza, flocculazione e cremazione, fornendo indicazioni sulla stabilità della soluzione
283 analizzati (De Paola et al., 2021b, 2016; Maria Gabriela De Paola et al., 2017; MG De Paola et
284 et al., 2017). I grafici mostrano le tendenze della retrodiffusione e della trasmissione nell'ordinata e della cella
285 altezza in ascissa. Il primo profilo è visualizzato in blu e l'ultimo in rosso. I grafici sono
286 solitamente in modalità di riferimento, quindi il primo profilo viene sottratto da tutti gli altri profili per ottimizzare
287 varianti.

288 Infine, il biodiesel è stato caratterizzato come segue. La presenza di acqua è stata misurata tramite MKC-
289 501 Titolatore di umidità Karl Fischer (coulometrico) della Kyoto Electronics (KEM). Lo iodio
Il valore 290 (IV) è la massa di iodio assorbita dal campione nelle condizioni specificate in
291 norma internazionale EN 14111. Il valore di iodio del biodiesel è stato valutato sciogliendo un
292 campione di biodiesel nel solvente (50:50 in peso di cicloesano e acido acetico) e aggiungendo il
293 Reagente Wijs contenente monoclorurato di iodio in acido acetico. Dopo un certo periodo, una soluzione
294 di ioduro di potassio e acqua sono stati aggiunti, procedendo con la titolazione dello iodio rilasciato
295 con una soluzione di tiosolfato di sodio fino alla comparsa della colorazione blu nella soluzione titolata.

296 L'impatto dello zolfo e del fosforo sull'integrità del motore e sulla durata del catalizzatore è cruciale per la nostra ricerca.
297 Abbiamo misurato questo utilizzando lo spettrometro ad emissione ottica Optima 7000 DV (PerkinElmer),
298 equipaggiato con un refrigeratore Polyscience NO772035 e un compressore FIAC EwispireVS204, per
299 forniscono spunti preziosi per il settore delle energie rinnovabili. Il punto di intasamento del filtro freddo (CFPP)
300 funge da indice cruciale, indicando la temperatura alla quale un filtro di prova standard inizia a intasarsi
301 a causa della formazione di un gel o di un cristallo in condizioni di prova specificate. Questa misurazione,
302 determinato con apparecchiature dedicate (New Lab 200), è un fattore chiave nella valutazione del biodiesel
Qualità 303. Gli esteri e i metil esteri degli acidi grassi sono stati misurati secondo il metodo UNI EN 14103.

304 dal gascromatografo Clarus 500 (GC) con la colonna capillare Elite-FFAP N9316354 (30 m

305 x 0,32 mm ID x 0,25 µm) di PerkinElmer.

306 **2.7 Misurazione del consumo energetico**

307 Nell'ambito del nostro studio completo, abbiamo misurato il consumo energetico del sistema di reazione.

308 La piastra riscaldante magnetica e il sistema di raffreddamento erano collegati a un misuratore di potenza (marcato

309 Maxcio, modello PM01, potenza massima 3680 W) per valutare l'energia assorbita dalla reazione

Sistema 310 , registrato a intervalli di 15 minuti. Questi dati sono stati cruciali per determinare l'energia

311 intensità (EI) e l'energia consumata dopo 90 minuti per massa del prodotto desiderato,

312 biodiesel (Equazione 6) (Calvo-Flores, 2009).

313
$$EI \text{ [MJ/kg]} = \frac{\text{energia totale}}{\text{massa del prodotto desiderato}} \quad (6)$$

314 **2.8 Valutazione delle metriche ambientali**

315 La chimica verde è la progettazione di prodotti e processi chimici che riducono o eliminano

316 uso e generazione di sostanze pericolose durante tutto il loro ciclo di vita (progettazione, fabbricazione, utilizzo,

317 e fine vita) secondo 12 principi (Anastas e Warner, 1998). Per applicare e valutare

318 questi principi oggettivamente, diversi parametri cruciali – noti come metriche verdi – sono stati

319 definito per determinare la sostenibilità della produzione di biodiesel e l'impatto ambientale e valutare

320 la soluzione migliore tra le alternative. In questo lavoro sono state valutate sei metriche basate sulla massa verde:

321 fattore ambientale (fattore E, Eq. 7), economia atomica (AE, Eq. 8), efficienza atomica (AEff, Eq.

322 9), intensità di massa del processo (PMI, Eq. 10), produttività di massa del processo (PMP, Eq. 11), massa di reazione

323 efficienza (RME, Eq. 12), fattore stechiometrico (FSt, Eq. 13) (Calvo-Flores, 2009; Dicks e

324 Hent, 2015; Lapkin e Constable, 2009; Sheldon, 2018).

325
$$\text{Fattore E} = \frac{\dot{y}_{\text{mwaste}}}{\text{prodotto desiderato}} \quad (7)$$

$$326 \quad AE = \frac{\text{prodotto desiderato} \cdot MW_{\text{reagenti}}}{\text{prodotto desiderato} \cdot MW_{\text{reagenti}}} \quad (8)$$

$$327 \quad AE_{\text{eff}} = AE \cdot Y_{\text{reazione}} \quad (9)$$

$$328 \quad PMI = \frac{Y_{\text{reagenti}}}{m_{\text{prodotto desiderato}}} = \text{fattore E} + 1 \quad (10)$$

$$329 \quad PMP = \frac{1}{PMI} \cdot 100 \quad (11)$$

$$330 \quad RME = \frac{\text{prodotto desiderato}}{Y_{\text{reagenti}}} = \frac{1}{1+E \text{ fattore}} \quad (12)$$

$$331 \quad FSt = 1 + \frac{Y_{\text{reagenti in eccesso}}}{Y_{\text{reagenti stechiometrici}}} \quad (13)$$

332 Nel nostro caso, il prodotto desiderato è il biodiesel. I rifiuti comprendono sottoprodotti (glicerolo) e
 333 reagenti non reagiti, olio e metanolo. Il reagente in eccesso è il metanolo.

334 Tutte le metriche verdi sono normalizzate per avere un valore compreso tra 0 e 1, corrispondente al peggiore

335 e situazioni ideali. Il fattore E è l'unico parametro per cui la situazione ottimale è 0 e

336 la situazione peggiore è 1. Pertanto, per unificare l'impatto di tutti i parametri utilizzati, un nuovo

Il fattore ambientale 337 è definito complementando 1 come nell'equazione 14 (Naveenkumar e

338 Baskar, 2021).

$$E \quad 339 \quad \gamma = 1 - Y_{\text{fattore E}} \quad (14)$$

340 Inoltre, il fattore stechiometrico è 1 quando i reagenti sono in proporzioni stechiometriche;

341 altrimenti, è maggiore di 1. Un nuovo fattore stechiometrico è definito come

$$342 \quad FSt_{\gamma} = \frac{1}{FSt} \quad (15)$$

343 Il bilancio della chimica verde stima la "verdezza" della reazione, che è il valore medio di quattro

344 parametri verdi normalizzati (E', AEff, PMP, FSt'). Il valore migliore è vicino a 1 (o 100%).

345 Una rappresentazione grafica dei risultati in un grafico radar Excel ha evidenziato la reazione verde

346 caratteri.

347 **2.9 Analisi statistica**

348 L'analisi statistica è stata eseguita utilizzando il software Minitab 18.

349 L'analisi della varianza a una via (ANOVA) è stata eseguita con un livello di significatività da 0,05 a

350 valutare quali parametri e combinazioni di questi influenzano maggiormente ciascuna risposta (resa della reazione,

351 consumo energetico, bilancio della chimica verde). Un modello quadratico completo (Equazione 16) è stato

352 generati impostando i seguenti parametri: fattori = 4, repliche = 1, $\bar{y} = 1$, punti cubo =

353 16, punti centrali nel cubo = 2; punti assiali = 8, punti centrali nell'assiale = 2 ("Tutte le statistiche per Crea

354 Progettazione della superficie di risposta (composito centrale)," 2023). Ha correlato ogni risposta studiata con

355 i quattro fattori come segue:

$$356 \quad R = a_0 + \sum_{i=1}^4 a_i X_i + \sum_{i=1}^2 a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 a_{ij} X_i X_j \quad (16)$$

357 dove R è la risposta, a_0 è il termine di intercetta, a_i sono i coefficienti lineari, a_{ii} sono i coefficienti quadratici

358 coefficienti, a_{ij} sono i coefficienti di interazione, X_1 è M/O, X_2 è %KOH, X_3 è T e X_4 è S.

359 Una probabilità (test p) [50] ha confermato la condizione significativa con un grafico di Pareto, insieme a

360 un test di Fisher (test F) che valuta la significatività del modello e dei suoi fattori nell'ANOVA. Il

361 Il diagramma di Pareto degli effetti standardizzati consente di identificare i più significativi dal punto di vista statistico

362 fattori e la loro combinazione con ogni risposta. La linea rossa indica quali effetti sono

363 statisticamente significativi.

364 I valori del test p, del test F, dei gradi di libertà totali (DF), della somma dei quadrati aggiustata (Adj SS) e

Il software Minitab 18 ha fornito 365 valori medi dei quadrati aggiustati (Adj MS).

366 Quindi, i grafici dei residui confermano la validità dei test sperimentali, come descritto di seguito. *Normale*

367 *Il grafico di probabilità* identifica le deviazioni dalla normalità e qualsiasi anomalia nei valori dal

368 test sperimentali. *Versus Fits* mostra un'analisi dei residui, vale a dire la differenza tra i

369 valore ottenuto dai valori sperimentali e la stima tramite un'analisi di regressione.

370 *L'istogramma* è il diagramma dei valori residui *rispetto* alla frequenza e valuta se il

371 la varianza segue la distribuzione normale. *Versus Order* presenta i valori dei residui su

372 ordinate e l'ordine in cui i dati sono stati raccolti sulle ascisse.

373 Inoltre, i fattori o le combinazioni di essi che influenzano maggiormente il processo e il loro ottimale

Sono stati ottenuti 374 valori tramite RSM (Myers et al., 2016) e diagrammi di contorno, bidimensionali

375 diagrammi in cui colori diversi indicano la risposta a fattori diversi.

376 Infine, è stata eseguita un'ottimizzazione multi-obiettivo considerando gli effetti della temperatura,

Rapporto molare alcol/olio di 377, agitazione e quantità di catalizzatore sulla resa del biodiesel, chimica verde

378 equilibrio e consumo energetico.

379 **3. Risultati e discussione**

380 **3.1 Oli da cucina esausti**

381 La transesterificazione alcalina omogenea è generalmente raccomandata per l'olio di cocco con acidi grassi liberi

382 contenuto inferiore allo 0,5% in condizioni anidre. In base al basso contenuto di acidi grassi liberi misurato

383 del WCO (<0,5%) e non è stata rilevata acqua, è stata eseguita una transesterificazione alcalina omogenea

384 campioni sono stati utilizzati per la sintesi di biodiesel senza alcun pretrattamento. I risultati della gascromatografia (GC) sono riportati nella Tabella 4.

385 **Tabella 4.** Composizione degli acidi grassi ed esteri prodotti dall'olio da cucina esausto (analisi GC).

Acido grasso	%
Miristico (C14:0)	0,1
Palmitico (C16:0)	10,4
Palmitoleico (C16:1)	0,7
Stearico (C18:0)	3,0
Oleico (C18:1)	57,7
Acido linoleico (C18:2)	25,0
Acido linolenico (C18:3)	0,6
Arachidico (C20:0)	0,5
Acido eicosenico (C20:1)	0,5
Behenic (C22:0)	0,8
Erucico (C22:1)	0,1
Lignocerico (C24:0)	0,4
Nervonico (C24:1)	0,1

Esteri C14-C24	95,4
Esteri totali	96,7
Acidi grassi saturi totali	15.2

386 Gli acidi grassi primari sono oleico, linoleico e palmitico, con l'acido oleico prevalente come previsto in
387 olio d'oliva (Blekas et al., 2006). La quantità di acidi grassi esterificabili supera il 95%, coerente
388 con caratterizzazione OCM domestica. La frittura domestica viene solitamente effettuata per pochi minuti
389 e un massimo di 2-3 riutilizzi, quindi la degradazione dell'olio è limitata. Il peso molecolare dell'olio vegetale esausto era
390 stimato a 838 g/mol.

391 **3.2 Reazione**

392 I 28 esperimenti proposti dal CCD (Tabella 3) sono stati eseguiti seguendo quanto sopra
393 protocollo sperimentale. La percentuale di esteri e trigliceridi in relazione alla massa totale di
394 gliceridi ed esteri dopo 90 minuti di reazione sono riportati nella Tabella 5. La percentuale più bassa di
395 esteri sono stati ottenuti nel test 15 ai valori più bassi di agitazione (350 giri/min) e temperatura (45 °C)
396 ma al valore più alto della quantità di catalizzatore (2%) e del rapporto molare metanolo/olio (9). Il più alto
397 per cento di esteri è stato ottenuto nel test 4 con i valori più bassi di agitazione (350 giri/min) e
398 quantità di catalizzatore (1%) e i valori più alti di temperatura (55 °C) e rapporto metanolo/olio (9).
399 L'effetto di ciascuna variabile sulla resa del biodiesel è ben noto e ottimizzato in letteratura. Sebbene
400 il rapporto stechiometrico metanolo-olio (M/O) è 3:1, la transesterificazione reversibile richiede
401 eccesso di metanolo per essere efficace verso la produzione di estere spostando l'equilibrio verso il
402 prodotto previsto. Il valore AM/O inferiore a 5:1 è insufficiente e fornisce basse rese. La maggior parte della letteratura
403 trova il rapporto molare ottimale tra 5:1 e 7:1. Un ulteriore aumento del rapporto molare a 9:1
404 o 12:1 è spesso associato a una diminuzione della resa del biodiesel, probabilmente a causa del catalizzatore
405 disattivazione da parte dell'eccesso di metanolo. Inoltre, un eccesso non necessario di metanolo complica
406 la separazione tra biodiesel e glicerolo dopo la reazione (Hoque et al., 2011). Al contrario,
407 alcuni ricercatori (vedi Tabella 2) hanno considerato un rapporto M/O ottimale superiore a 6:1, fino a 15:1. Questo
408 dipende dalle interazioni con altre condizioni operative. Per quanto riguarda il catalizzatore
409 concentrazione, il suo aumento porta a una maggiore produzione di biodiesel. Tuttavia, la resa del biodiesel diminuisce

410 significativamente quando la concentrazione del catalizzatore diventa superiore a un valore particolare a causa del
411 formazione di sali di acidi grassi (sapone) (Hoque et al., 2011; Leung e Guo, 2006). Come evidente in
412 Tabella 2, i valori più ottimali sono nell'intervallo 0,5-1,5% in peso quando KOH viene utilizzato come alcalino
413 catalizzatore, ma inferiore (ad esempio 0,25%) (Razzaq et al., 2020) e superiore (ad esempio 5%) (Ahmad et al., 2023)
Sono stati trovati 414 valori ottimali. La transesterificazione può avvenire a temperature diverse, che vanno
415 dalla temperatura ambiente a una temperatura vicina al punto di ebollizione del metanolo (68 °C a
416 pressione atmosferica). Una temperatura di reazione più elevata generalmente accelera la reazione e
417 aumenta la resa del biodiesel in un periodo di reazione più breve grazie alla riduzione della viscosità di
418 oli (Hoque et al., 2011). Tuttavia, alcuni studi hanno osservato che un aumento della reazione
419 La temperatura oltre il livello ottimale di 55-60 °C ha portato a una diminuzione della resa del biodiesel: più
La temperatura di reazione di 420°C ha accelerato la saponificazione dei trigliceridi e aumentato la volatilità.
421 e miscibilità (Abbah et al., 2016; Leung e Guo, 2006). Infine, la velocità di reazione di
422 La transesterificazione aumenta con l'aumentare del grado di miscelazione (Leung e Guo, 2006). D'altra parte
423 mano, una velocità di agitazione più elevata favorisce la formazione di sapone (Mathiyazhagan e Ganapathi,
424 2011).

425 Pertanto, ogni condizione operativa influenza la resa del biodiesel in modi diversi. Le diverse
426 risultati trovati in questo manoscritto e nella letteratura dipendono da come i livelli di indagato
427 variabili interagiscono.

428 **3.3 Separazione del biodiesel e del glicerolo**

429 Dopo pochi minuti, la separazione tra la fase superiore, costituita essenzialmente da biodiesel
430 (di colore dorato), e la fase inferiore, composta principalmente da glicerolo (marrone scuro), era già
431 evidente (Fig. 5).



432

433 **Figura 5.** La miscela di reazione viene separata in un imbuto. La fase superiore gialla è costituita da
434 esteri grezzi, mentre la fase inferiore brunastra è costituita da glicerolo grezzo.

435 Dopo la separazione, il biodiesel grezzo è stato estratto e trasferito in un'altra beuta conica.

436 Quindi, sono state calcolate le rese di biodiesel grezzo ed esteri e sono state mostrate nella Tabella 5. Il più alto

437 di resa è stato raggiunto nel test 4 a 55 °C, 350 rpm, con un M/O di 9 e l'1% di catalizzatore. Il massimo

La resa di esteri 438 è stata dell'89,43% (rispetto alla massa iniziale dell'olio) nel Test 4. Come riportato nella Tabella 2,

439 questo valore è inferiore ad alcuni dati riportati in letteratura (Ayoola et al., 2016; El-Gendy et al.,

440 2015; Hamze et al., 2015), ma è superiore ad altri risultati ottimizzati (García-Moreno et al.,

441 2014; Tacias-Pascacio et al., 2019). L'analisi GC ha rivelato che la frazione totale di olio che

442 potrebbe essere esterificato è il 96,7%. Quindi, la resa effettiva degli esteri rispetto a quella effettivamente

L'olio convertibile 443 è del 92,5%. Questo valore è in accordo con la maggior parte dei risultati precedenti, con ottimizzazione

444 produce in genere nell'intervallo del 92-95% (vedi Tabella 2). La variazione nella resa del biodiesel per diversi

445 fonti di grassi/oli potrebbero essere dovute principalmente alla variazione del contenuto di FFA e acqua in vari tipi

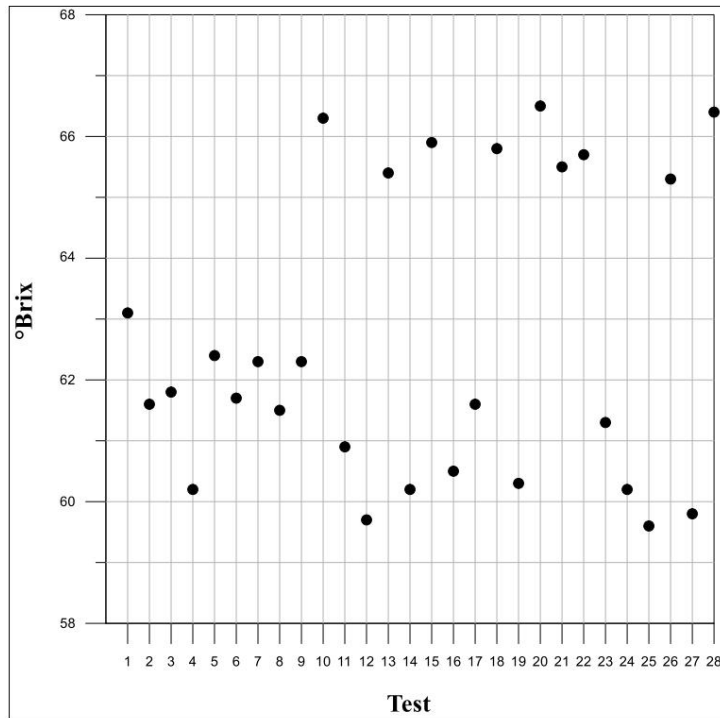
446 di oli. Questa differenza nel contenuto di FFA fa sì che il catalizzatore reagisca in modo diverso nei confronti degli oli

447 (Verma e Sharma, 2016).

448 **3.4 Analisi del biodiesel**

Il biodiesel 449 è stato caratterizzato mediante rifrattometria. La Fig. 6 mostra i gradi Brix degli esteri grezzi,

450 misurato con un rifrattometro digitale, per tutte le prove sperimentali.



451

452 **Figura 6.** Gradi Brix degli esteri grezzi dopo una reazione di 90 minuti e separazione in un imbuto.

453 Il valore minimo di °Brix degli esteri è circa 60, corrispondente a un indice di rifrazione (nD) di

454 1,44, corrispondente a valori di conversione dell'olio esausto maggiori o uguali all'85% (Zabala et al.,

455 2014). Questo risultato è in linea con la letteratura precedente (Kerras et al., 2018). Inoltre, quando il Brix

Il valore 456 era superiore a 65 (test 10, 13, 15, 18, 20, 21, 22, 26, 28), il corrispondente valore refrattivo

L'indice 457 era pari a 1,45, corrispondente a basse conversioni e rese (<85%).

458 Inoltre, l'analisi Turbiscan è stata funzionale nell'analizzare la stabilità del prodotto e nel confrontare

459 sedimentazione e centrifugazione per separare i prodotti di reazione.

460 La centrifugazione porta a una netta separazione tra le fasi e la fase del biodiesel è limpida

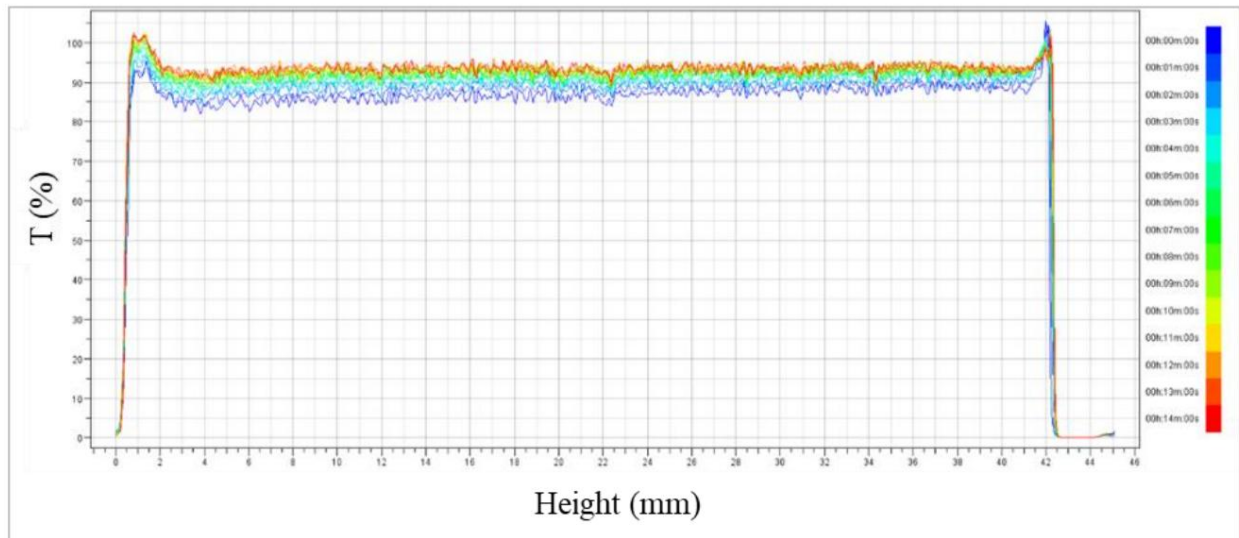
461 e relativamente stabile, come risulta evidente dalle analisi di Turbiscan (Fig. 7a).

462 Dopo la separazione del prodotto mediante decantazione in un imbuto separatore, il campione di biodiesel risultava instabile

463 e torbido dopo 60 minuti (Fig. 7b) ma limpido e stabile dopo 24 ore (Fig. 7c), con un

464 profilo di trasmittanza paragonabile a quello ottenuto dopo centrifugazione. Ciò conferma la letteratura

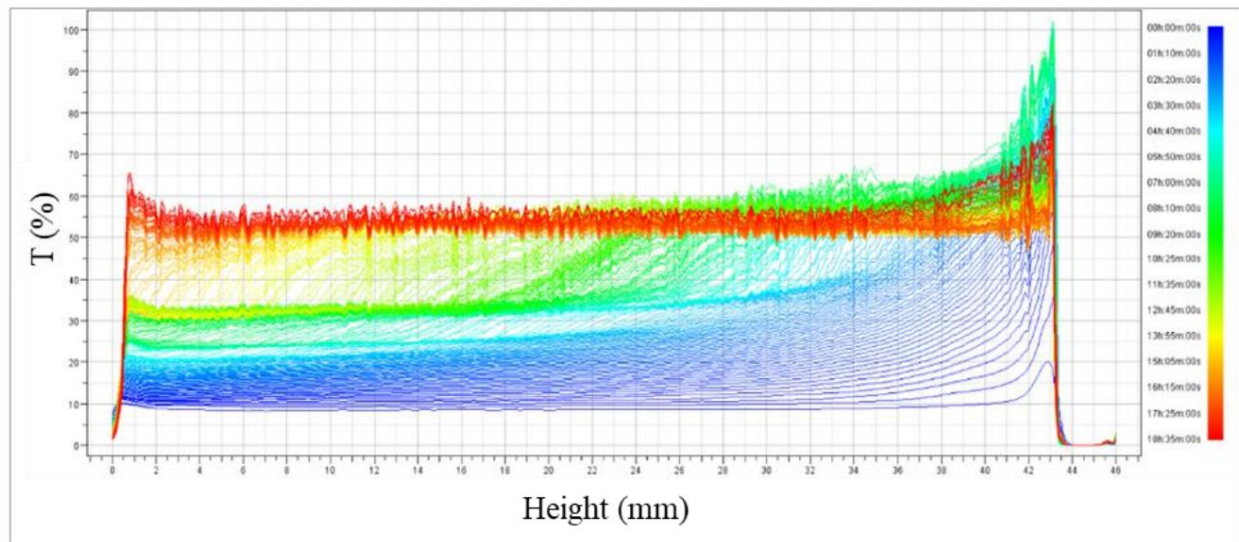
465 sull'attesa di circa un giorno per una decantazione efficace.



466

467

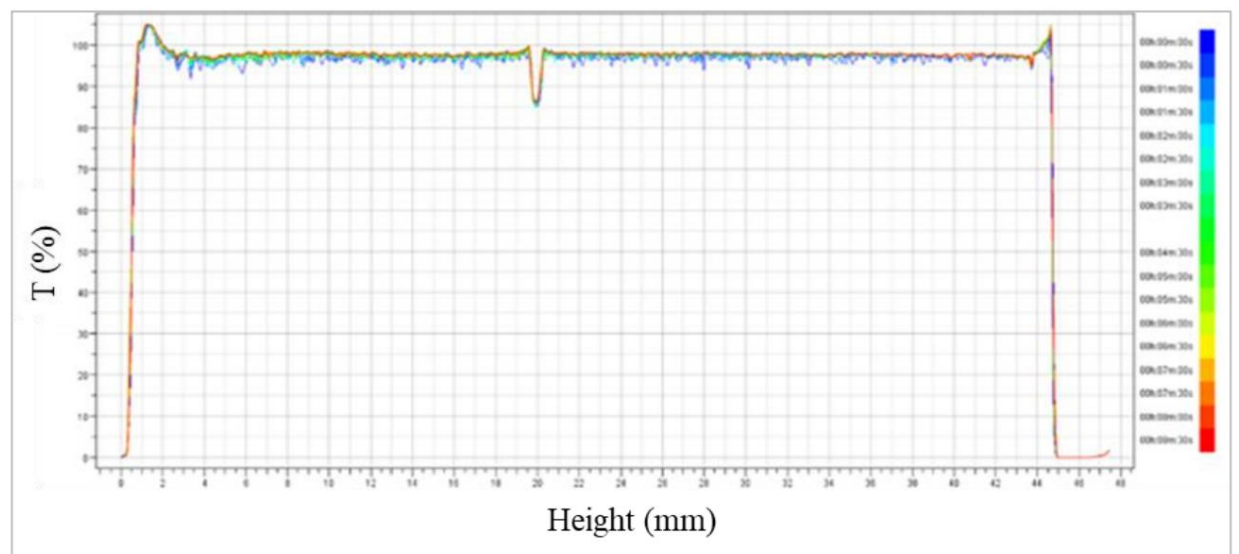
(UN)



468

469

(B)



470

471

(C)

472 **Figura 7.** Profili di trasmittanza ottenuti con Turbiscan per un campione di biodiesel dopo la separazione dal
473 glicerolo mediante centrifugazione (a); dopo 60 minuti di separazione dal glicerolo mediante sedimentazione in un
474 imbuto separatore (b); dopo 24 ore di separazione dal glicerolo mediante sedimentazione in un imbuto
475 separatore (c).

476 Infine, il biodiesel è stato caratterizzato per contenuto di acqua, indice di iodio, zolfo e fosforo

Contenuto 477 , punto di intasamento del filtro a freddo e composizione degli acidi grassi.

478 Il contenuto di zolfo di un carburante influisce sull'usura del motore e sulla formazione di depositi. Non deve superare il 10

479 ppm per EN 14214, con due valori standard, S15 e S500, per ASTM D6751. Lo zolfo S15

Lo standard di contenuto 480 consente un massimo di 15 ppm, mentre lo standard di contenuto di zolfo S500

481 consente un massimo di 500 ppm. Quando vengono utilizzati grassi animali e oli vegetali di scarto per

Nella produzione di biodiesel 482 , il contenuto di zolfo è probabilmente più elevato a causa di composti contenenti zolfo

483 come le proteine (Alptekin et al., 2014). Tuttavia, in questo non sono state rilevate tracce di zolfo.

Studio 484 .

485 Inoltre, nei campioni di biodiesel non sono stati trovati saponi, acqua o tracce di fosforo.

486 Poiché il valore di iodio dipende esclusivamente dalla fonte dell'olio vegetale, gli esteri del biodiesel derivati

487 dallo stesso olio dovrebbero presentare valori di iodio simili. Viceversa, il valore di iodio dovrebbe

488 rimangono inalterati dal processo di conversione e, pertanto, non dovrebbero variare con la resa di

489 esteri. Il valore di iodio degli esteri metilici prodotti era approssimativamente 96, coerente con

490 letteratura che mostra valori compresi tra 73,2 e 99,4 per il biodiesel derivato da WCO. Si allinea con

491 lo standard del carburante biodiesel entro i limiti stabiliti dalla legislazione, che prevede un massimo

492 valore di iodio consentito di 120. Pertanto, il biodiesel prodotto ha mostrato una bassa tendenza per

493 ossidazione.

494 Il CFPP caratterizza l'operatività a freddo di un combustibile, in quanto influenza direttamente la sua utilità,

495 in particolare in condizioni climatiche fredde. Il biodiesel ha un valore CFPP di -4 °C, che lo rende adatto

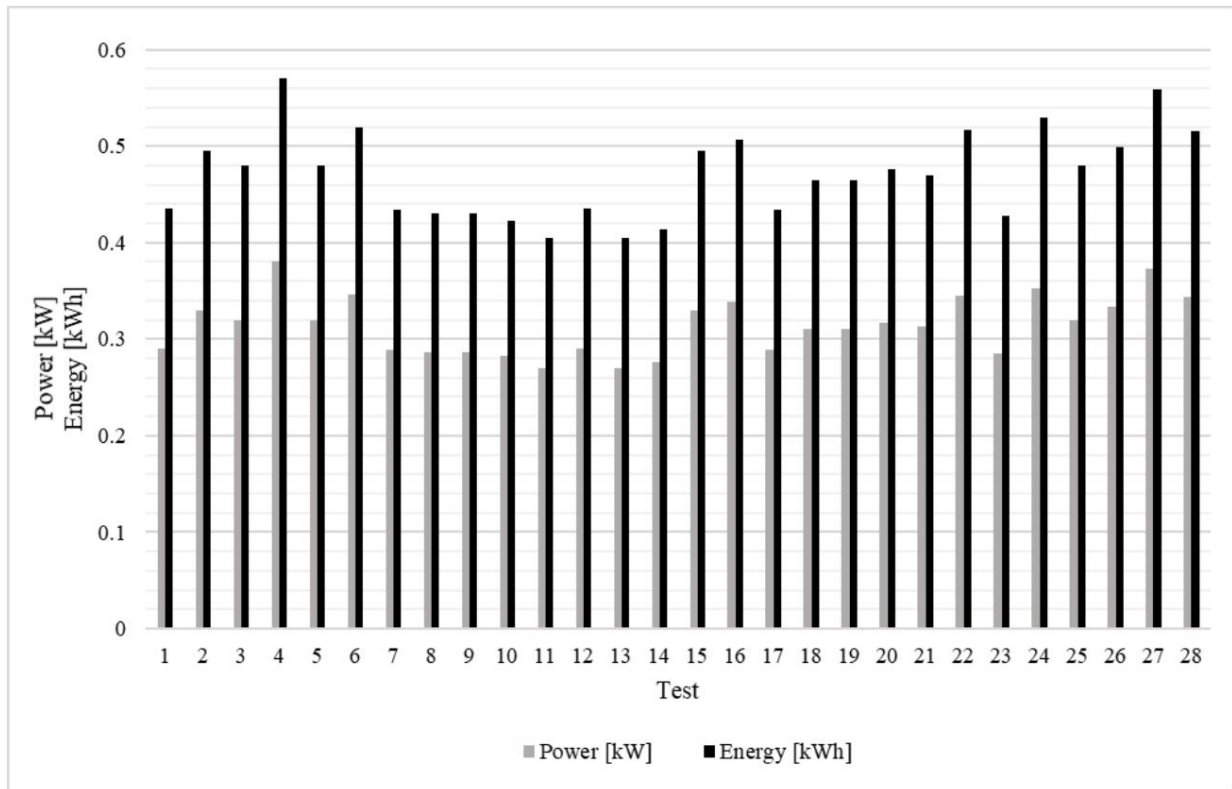
496 per climi invernali temperati, in linea con la letteratura esistente e conforme alla norma EN

497 14214, che fissa i limiti a 4 °C in estate e 1 °C in inverno (Yıldızhan et al., 2017).

498 La composizione degli acidi grassi nel biodiesel può indicare proprietà del combustibile significative, in particolare
499 il numero di cetano, che è determinato dalla struttura degli acidi grassi, dalla lunghezza della catena e dal legame
500 (Kolakoti et al., 2021). Poiché la reazione di transesterificazione non influisce sull'acido grasso
composizione 501 (Alptekin et al., 2014), il profilo degli acidi grassi del biodiesel era lo stesso di quello del
Olio 502 (Tabella 4) e altri biodiesel derivati da WCO. Ad esempio, Park et al. hanno prodotto biodiesel
503 contenente il 64,9% di oleato di metile e il 20,1% di palmitato di metile, valori che sono molto vicini a quelli
504 ottenuti in questo studio, che erano rispettivamente il 57,7% e il 25,0% (Park et al., 2019). Il basso
505 quantità di esteri saturi (15,1%) conferma la buona caratteristica a bassa temperatura di
Biodiesel 506, che non tende a solidificarsi durante l'inverno nelle regioni a clima temperato.

507 **3.5 Consumo energetico**

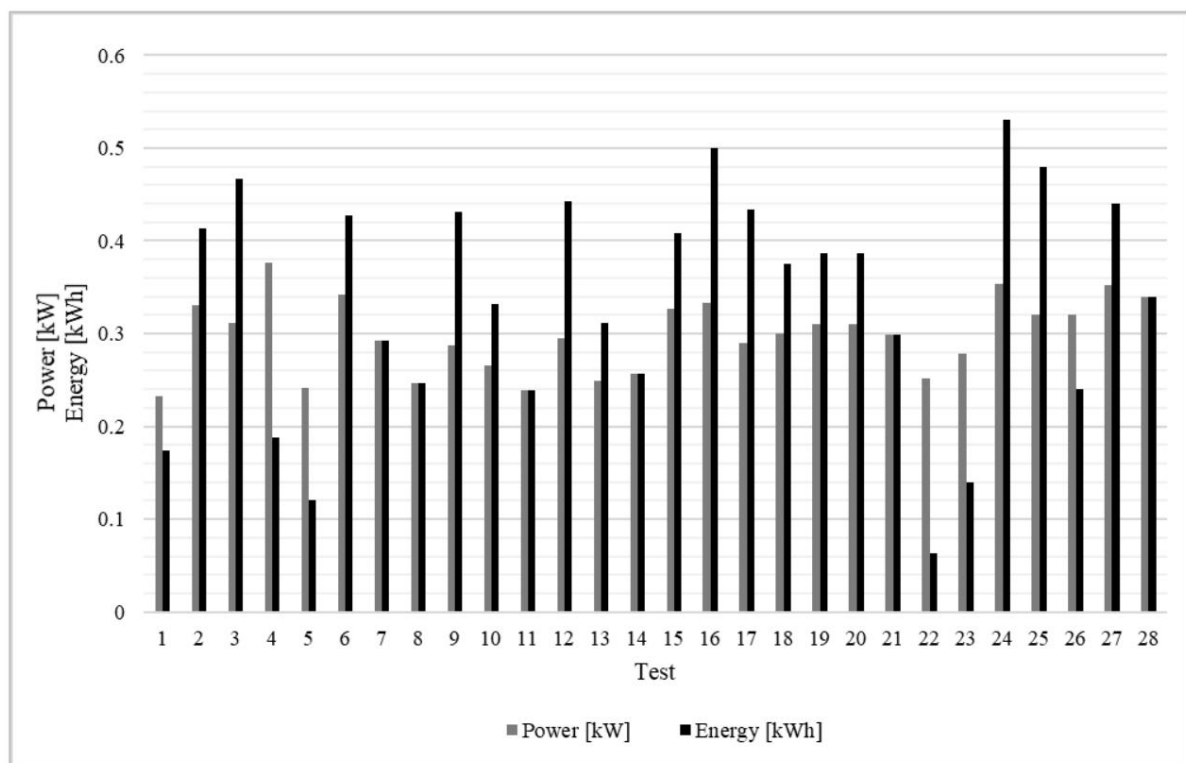
508 La Figura 8a mostra la potenza e l'energia cumulative consumate dal sistema di reazione dopo 90
509 minuti. È subito chiaro che la condizione in cui si ottengono le rese più elevate di biodiesel grezzo
510 e gli esteri vengono ottenuti (test 4) è anche il più energivoro. Tuttavia, non è
511 necessario attendere tutti i test per 90 minuti per considerare il raggiungimento della reazione
512 equilibrio. Pertanto, i valori di potenza ed energia consumati fino al momento dell'equilibrio.
513 La concentrazione di esteri può essere considerata costante (un aumento inferiore a 2 punti percentuali)
514 dopo 15 minuti) sono riportati nella Fig. 8b.



515

516

(UN)



517

518

(B)

519

520

Figura 8. Potenza ed energia consumate dall'apparecchiatura di reazione dopo 90 minuti (a); dopo aver raggiunto l'equilibrio di reazione (aumento della concentrazione di estere inferiore a 2 punti percentuali)

521 dopo 15 minuti) (b).

522 La Tabella 5 riporta i valori di intensità energetica per tutti i test. I valori EI della transesterificazione

523 reazioni sono accettabili su scala di laboratorio e sono anche coerenti con il valore di 37,13 MJ/kg

524 stimati da diversi processi industriali per ottenere biodiesel (Marchetti et al., 2007).

525 **3.6 Valutazione delle metriche ambientali**

526 I parametri ecologici e il bilancio della chimica verde sono riassunti nella Tabella 5 per ciascun test.

527 I valori di RME e PMI (e PMP, a sua volta) sono strettamente correlati al fattore E. Allo stesso tempo

528 tempo, efficienza atomica ed economia atomica dipendono dai pesi molecolari dei reagenti, dei prodotti,

529 e resa. L'intensità energetica dipende dalla massa di biodiesel ottenuta e dall'energia assorbita.

530 Quanto più il fattore E è vicino a 0, tanto più virtuoso sarà il processo, con meno effetti indesiderati

531 prodotti. Sebbene abbia un valore medio di 0,36, il parametro varia da un minimo di 0,21

532 nel Test 23 fino a un massimo di 0,57 nel Test 15, con un valore di 0,27 nel Test 4, dove il processo ottimale

533 sono state dimostrate le condizioni. Si può osservare che la condizione ottimale dal punto di vista

534 La visione della resa non corrisponde alla condizione ottimale dal punto di vista dell'E

fattore 535 e, in generale, dell'ecosostenibilità.

536 L'economia atomica è 0,92 per tutti i test perché i pesi molecolari dei prodotti e dei reagenti

537 sono sempre gli stessi quando si utilizza la stessa reazione.

538 L'efficienza atomica considera la resa effettiva della reazione. Pertanto, l'efficienza atomica minima

539 è calcolato nel test in cui è stata osservata la resa minima di esteri (Test 15). Allo stesso tempo

540 volte, il suo valore massimo corrisponde al Test 4, che mostra le condizioni ottimali del

541 reazione e resa massima di biodiesel grezzo ed esteri.

542 Il valore PMI varia tra un minimo di 1,21 nel test 23 e un massimo di 1,57 nel test 15,

543 mentre il valore PMP (che è il reciproco di $PMI \times 100$ e la forma percentuale di RME)

544 segue una tendenza inversa, con un minimo del 63,58% nel test 15 e un massimo dell'82,63% nel test

545 23.

546 Il fattore stechiometrico è 1 con il rapporto M/O stechiometrico e maggiore di 1 con eccesso

547 di alcol, come previsto.

548 Il valore più alto del bilancio della chimica verde, 83,11%, nel test 23 corrisponde al minimo

Valore di intensità energetica 549 , quindi il test 23 presenta le condizioni più favorevoli per la chimica verde e

550 consumo energetico. Tuttavia, nel test 23 è stata ottenuta una resa di estere non ottimale. Il più basso

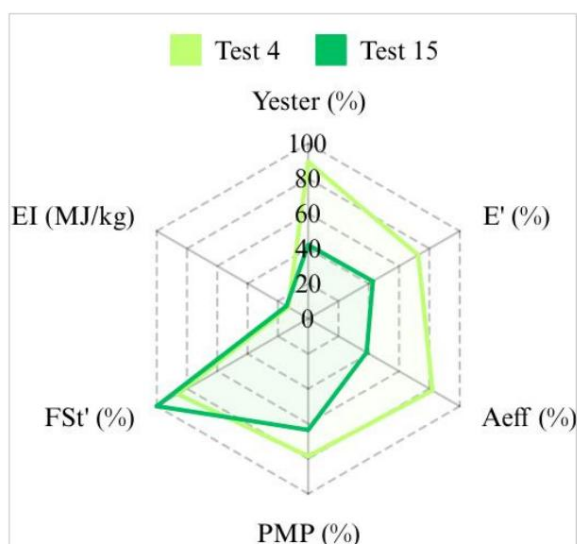
Nel test 15 è stato raggiunto un bilancio di chimica verde pari al 61,21%, dove la resa minima di estere è stata di 551 .

Sono stati inoltre raggiunti 552 42% e un elevato EI di 14,36 MJ/kg.

553 **Tabella 5.** Valori di resa, intensità energetica, alcune metriche verdi (fattore E, efficienza atomica AEff, 554 intensità di massa del processo PMI, efficienza di massa della reazione RME, fattore stechiometrico FSt) e bilancio chimico verde .

Test	Ycrude biodiesel (%)	leri (%)	EI (MJ/kg)	Fattore E (l)	AEff (l)	PMI (l)	RME (l)	FSt (l)	equilibrio della chimica verde (%)
1	89,83	85,57	9,76	0,24	0,79	1,24	0,80	1,08	81,73
2	90,53	87,04	13,89	0,26	0,80	1,26	0,80	1,08	81,56
3	83,01	78,18	13,50	0,29	0,72	1,29	0,77	1,08	78,09
4	91,98	89,43	13,13	0,27	0,82	1,27	0,79	1,16	79,86
5	85,99	78,00	13,34	0,30	0,72	1,30	0,77	1,08	77,82
6	85,98	71,37	14,47	0,36	0,66	1,36	0,74	1,08	73,96
7	90,10	72,22	11,48	0,35	0,66	1,35	0,74	1,08	74,56
8	83,73	68,99	12,35	0,42	0,63	1,42	0,71	1,08	71,14
9	89,97	86,61	11,50	0,25	0,80	1,25	0,80	1,08	81,64
10	83,13	67,69	12,20	0,31	0,62	1,31	0,76	1	76,72
11	90,89	82,95	10,80	0,33	0,76	1,33	0,75	1,16	76,26
12	89,41	74,84	11,86	0,41	0,69	1,41	0,71	1,16	71,22
13	75,01	50,43	12,02	0,52	0,46	1,52	0,66	1	64,97
14	75,42	10,88	91,53	0,38	0,69	1,38	0,72	1,16	72,32
15	81,79	42,01	14,36	0,57	0,39	1,57	0,64	1	61,21
16	90,30	66,79	13,27	0,42	0,61	1,42	0,70	1,16	68,97
17	89,26	85,47	11,59	0,22	0,78	1,22	0,82	1,08	82,67
18	84,53	45,08	13,22	0,54	0,41	1,54	0,65	1	62,90
19	87,37	78,18	10,81	0,33	0,72	1,33	0,75	1,16	75,04
20	80,22	73,81	11,84	0,25	0,68	1,25	0,80	1	80,85
21	79,88	61,29	11,72	0,39	0,56	1,39	0,72	1	72,26
22	82,13	48,06	12,72	0,52	0,44	1,52	0,66	1	64,61
23	88,73	85,25	9,65	0,21	0,78	1,21	0,83	1,08	83,11
24	87,14	67,99	12,17	0,37	0,62	1,37	0,73	1,16	71,16
25	90,80	73,26	10,66	0,39	0,67	1,39	0,72	1,16	71,78
26	78,66	53,94	12,56	0,45	0,50	1,45	0,69	1	68,27
27	87,55	72,73	12,15	0,42	0,67	1,42	0,71	1,16	70,50
28	79,84	70,42	12,87	0,39	0,65	1,39	0,72	1	74,45

556 La Figura 9 riporta di seguito una rappresentazione globale delle principali metriche verdi calcolate in questo lavoro e
 557 riportati in scala percentuale (E', Aeff, PMP, FSt'), intensità energetica (EI, MJ/kg) e grezzo
 Resa di biodiesel 558 (Y, %) per i test 4 e 15.



559

560 **Figura 9.** Grafico radar delle metriche ambientali, dell'intensità energetica e della resa nei test 4 e 15.

561

3.7 Analisi statistica

562 I risultati sperimentali sono stati analizzati utilizzando il modello di superficie di risposta, un polinomio quadratico

563 equazione e il software Minitab 18 per l'elaborazione dei dati CCD. Analisi della varianza

564 (ANOVA) e regressione sono state eseguite per valutare il modello di adattamento, i fattori primari e

565 interazioni e il significato di ciascuna risposta studiata.

566 **Effetto sulla resa dell'estere.** Il software Minitab 18 ha eseguito l'ANOVA a una via per valutare

567 l'influenza delle variabili indipendenti (M/O, %KOH, T, S) sulla resa dell'estere come risposta.

568 L'analisi del progetto CCD in unità non codificate ha generato il seguente modello quadratico

569 in media sui blocchi:

$$570 \quad \text{Ieri} = \bar{y} + 2,62 \bar{y} + 0,117 X_1 + 0,30 X_2 + 0,341 X_3 - 0,0265 X_4 - 0,00207 X_1^2 - 0,134 X_2^2$$

$$571 \quad - 0,00306 X_3^2 + 0,000027 X_4^2 - 0,037 X_1 X_2 + 0,00001 X_1 X_3$$

$$572 \quad + 0,000472 X_1 X_4 - 0,0144 X_2 X_3 + 0,00238 X_2 X_4 - 0,00002 X_3 X_4$$

573 dove X1 è M/O, X2 è %KOH, X3 è T e X4 è S.

574 Il test F e il valore p hanno valutato la significatività del modello e dei suoi fattori nell'ANOVA

575 (Tabella 6).

576 **Tabella 6.** Analisi della varianza per la resa di esteri come risposta.

Fonte	DF	Adj SS	MS	Valore F	Valore p
Modello	15	0,285589	aggiustato	1,20	0,380
Blocchi	0,016163	4	0,019039	1,02	0,333
Lineare	0,054350		0,016163	0,013588	0,86
M/O	1	0,000134	0,000134	0,01	0,928
%KOH	1	0,011807	0,011807	0,74	0,405
T (°C)	1	0,014953	0,014953	0,94	0,351
S	1	0,027456	0,027456	1,73	0,213
Piazza	0,028918	1	0,007229	0,46	0,767
M/O*M/O	0,000849	0,002735	0,000849	0,05	0,821
%KOH*%KOH 1	0,014302	0,002735	0,017	0,685	
T (°C)*T (°C) 1	0,011420	6	0,014302	0,90	0,361
S*S 1	0,192144	1	0,011420	0,72	0,413
Interazione bidirezionale	0,034003	1	0,032024	2,02	0,142
M/O*%KOH	0,000000	1	0,034003	2,14	0,169
M/O*T (°C)	0,080231	1	0,000000	0,00	0,998
M/O*S	0,020765	1	0,080231	5,05	0,044
%KOH*T (°C)	0,056763	1	0,020765	1,31	0,275
%KOH*S	0,000382	12	0,056763	3,58	0,083
T (°C)*S	0,190459	1	0,000382	0,02	0,879
Errore			0,015872		
Mancanza di adattamento	10	0,179050	2	0,017905	3,14
Errore puro	0,011409	27	0,005704		0,266
Totale	0,476048				

577 DF: gradi di libertà totali; SS aggiustato: somma dei quadrati aggiustata; MS aggiustato: quadrati medi
 578 aggiustati; Valore F: statistica del test di Fisher; Valore p: valore di probabilità.

579 Il valore F per determinate variabili e le loro combinazioni è inferiore a quello per la mancanza di adattamento.

580 Di conseguenza, una parziale mancanza di adattamento è associata al modello quadratico, suggerendo che un più

581 modello complesso dovrebbe essere adottato per descrivere adeguatamente il comportamento sperimentale del

582 funzione obiettivo in relazione a specifiche combinazioni quadratiche di variabili. Infatti, al 95%

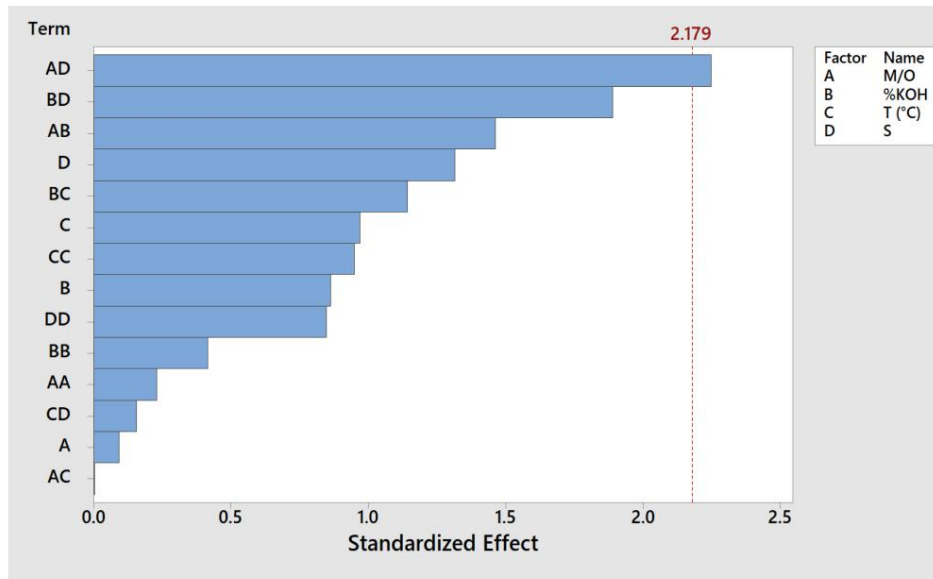
Con un livello di confidenza di 583, il valore p del modello quadratico era superiore a 0,05, indicando che è

584 non è adeguato a descrivere il processo. Con un valore p inferiore a 0,05, solo la combinazione di

585 M/O e l'agitazione hanno avuto un effetto significativo nelle condizioni operative testate, come confermato dal

586 Grafico di Pareto (Fig. 10). Le condizioni di equilibrio sono state probabilmente raggiunte dopo 90 minuti e il

587 L'impatto delle diverse condizioni operative iniziali non è risultato significativo.

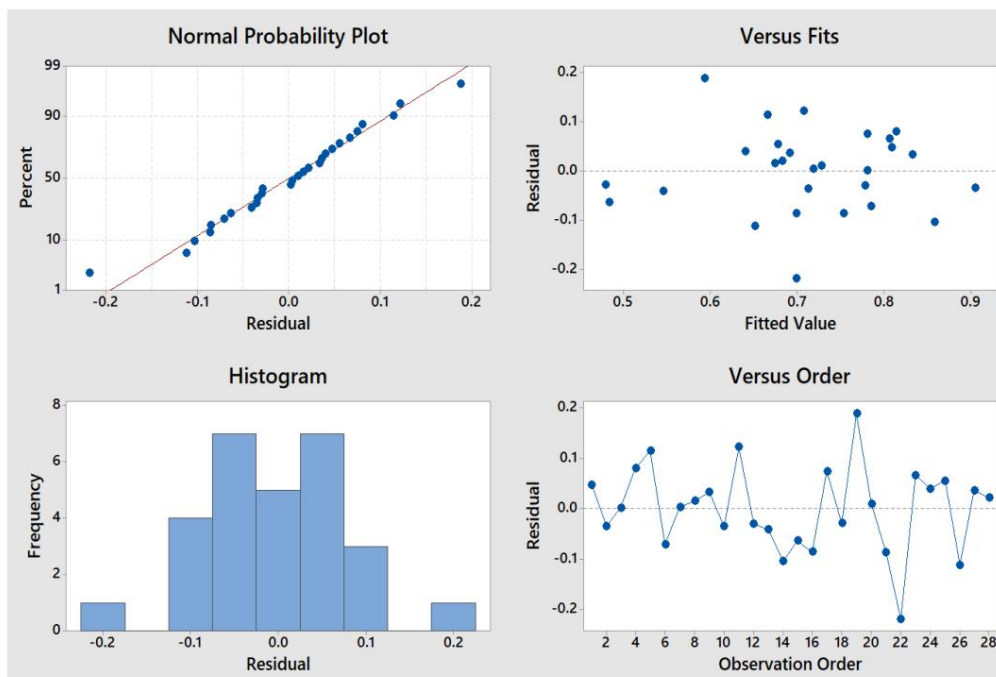


588

589 **Figura 10.** Diagramma di Pareto degli effetti standardizzati dei singoli fattori e delle loro combinazioni sulla
 590 resa degli esteri (valore di significatività: 0,05).

591 La Fig. 11 mostra una serie di grafici che confermano la validità dei test sperimentali. Poiché i punti

592 fluttua intorno allo zero, non c'è alcuna relazione.



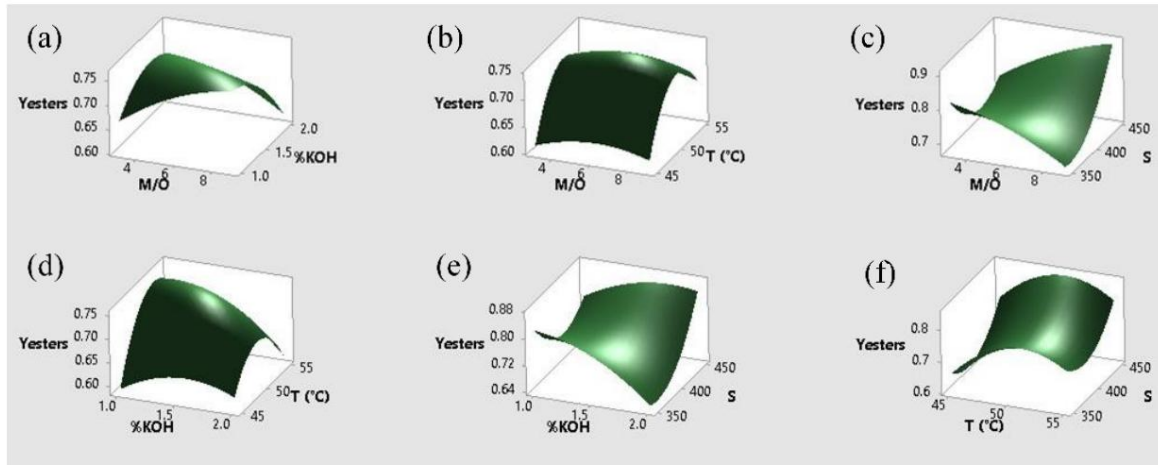
593

594 **Figura 11.** Grafici dei residui per l'analisi statistica con la resa degli esteri come variabile di risposta.

595 I grafici di superficie (Fig. 12a-f) mostrano l'influenza delle variabili indipendenti sulla resa degli esteri

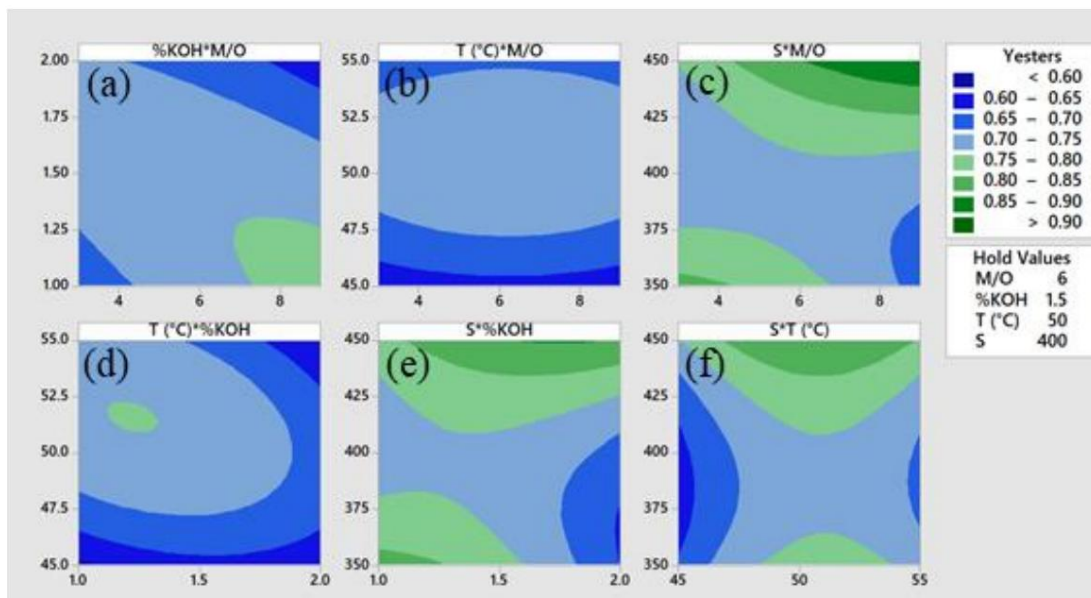
596 ieri. La combinazione di M/O e agitazione (Fig. 12c) consente di ottenere valori di resa più elevati rispetto ad altri

597 combinazioni. In particolare, è stata ottenuta una resa superiore al 90% con la combinazione M/O=9
 598 e S=450 giri/min. La Fig. 13a-f mostra i diagrammi di contorno dei diversi fattori, confermando che
 599 la combinazione della massima agitazione e del rapporto metanolo/olio ha dato la resa più alta (verde scuro,
 600 Fig. 13c).



601

602 **Figura 12.** Grafici di superficie delle rese di esteri dalla transesterificazione alcalina di WCO a diverse
 603 combinazioni di condizioni operative mediante RSM (valori di mantenimento: M/O: 6; %KOH: 1,5; T: 50 °C;
 604 S: 400 rpm).



605

606 **Figura 13.** Grafici di contorno delle superfici di risposta per una resa di esteri come risposta.

607 **Effetto sull'intensità energetica.** L'ANOVA a una via è stata eseguita per valutare l'influenza di

608 variabili indipendenti sull'intensità energetica (IE) come risposta.

609 L'analisi del progetto CCD in unità non codificate ha generato il seguente modello quadratico

610 in media sui blocchi:

$$611 \quad = \hat{y} 61,1 + 2,50 X_1 + 9,6 X_2 \hat{y} 0,17 X_3 + 0,315 X_4 + 0,0122 X_1^2 + 2,02 X_2^2$$

$$612 \quad + 0,0012 X_3^2 \hat{y} 0,000364 X_4^2 \hat{y} 0,225 X_1 X_2 \hat{y} 0,0142 X_1 X_3$$

$$613 \quad \hat{y} 0,00357 X_1 X_4 \hat{y} 0,095 X_2 X_3 \hat{y} 0,0252 X_2 X_4 + 0,00069 X_3 X_4$$

614 dove X_1 è M/O, X_2 è %KOH, X_3 è T e X_4 è S.

615 Il test F e il valore p hanno valutato la significatività del modello e dei suoi fattori nell'ANOVA

616 (Tabella 7).

617 **Tabella 7.** Analisi della varianza per l'intensità energetica come risposta.

Fonte	DF	Adj SS	15	Valore F corretto	MS	Valore p	
Modello	26	0,914	1 1,9411	1,73943	1,32	1,94110	0,318
Blocchi	4	5,7165		1,47	1,42912	1,08	0,248
Lineare							0,407
M/O	1	4,5401		4,54009	3,44		0,088
%KOH	1	1,1603		1,16027	0,88		0,367
T (°C)	1	0,0022		0,00222	0,00		0,968
S		0,0139		0,01389	0,01		0,920
Piazza	1	2,2881		0,57202	0,43		0,782
M/O*M/O	4	1	0,0298	0,02976	0,02		0,883
%KOH*%KOH 1		0,6252		0,62521	0,47		0,504
T (°C)*T (°C) 1		0,0022		0,00224	0,00		0,968
S*S 1		2,0272		2,02719	1,54		0,239
Interazione bidirezionale	6	14,8614		2,47691	1,88		0,166
M/O*%KOH		1,8293		1,82926	1,39		0,262
M/O*T (°C)	1	1	0,7268	0,72676	0,55		0,472
M/O*S	1	4,5903	1	4,59031	3,48		0,087
%KOH*T (°C)	1	0,8978	1 6,3378	0,89776	0,68		0,425
%KOH*S	1	0,4796	12	6,33781	4,81		0,049
T (°C)*S	1	15,8239	10	0,47956	0,36		0,558
Errore	13	4,998	2 2,3241	1,31866			
Mancanza di adattamento	27	41,9153		1,34998	1,16		0,548
Errore puro				1,16203			
Totale							

618 DF: gradi di libertà totali; SS aggiustato: somma dei quadrati aggiustata; MS aggiustato: quadrati medi aggiustati; 619 Valore F: statistica del test di Fisher; Valore p: valore di probabilità.

620 Il valore F per determinate variabili e le loro combinazioni è inferiore a quello per la mancanza di adattamento.

621 Di conseguenza, una parziale mancanza di adattamento è associata al modello quadratico, suggerendo che un più

Il modello complesso 622 dovrebbe essere adottato per descrivere adeguatamente il comportamento sperimentale del

623 funzione obiettivo in relazione a specifiche combinazioni quadratiche di variabili. Infatti, con un p-

624 valore superiore a 0,05, il modello quadratico non descrive adeguatamente il processo. Inoltre,

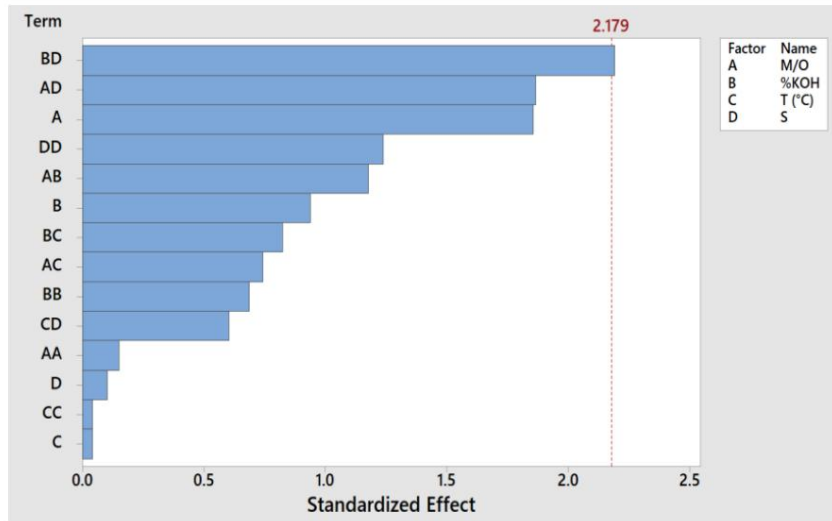
625 solo la combinazione della quantità di catalizzatore e dell'agitazione ha influenzato significativamente l'intensità energetica

626 alle condizioni operative testate, come confermato dal grafico di Pareto (Fig. 14). L'energia

Il consumo di 627 dipende fortemente dalla durata della reazione. Dopo lo stesso tempo di 90 minuti,

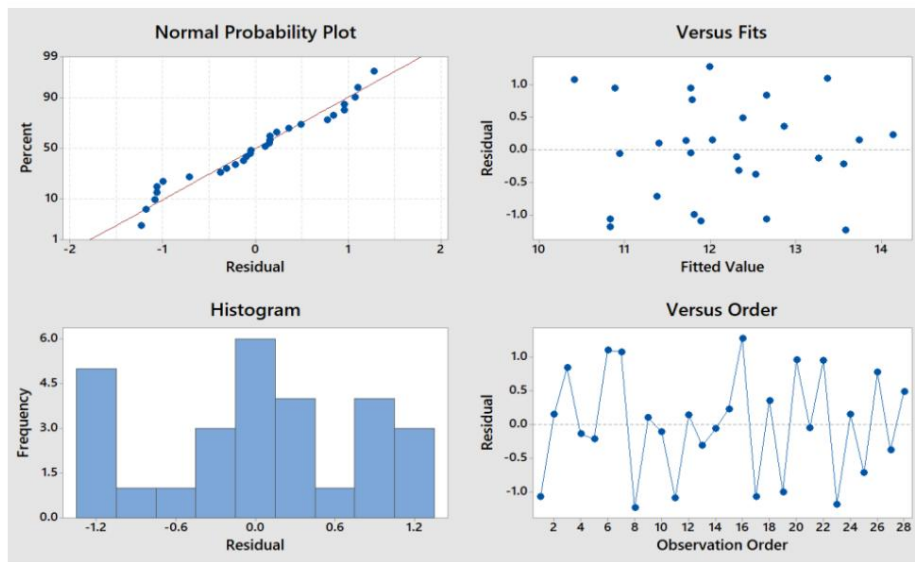
628 Le condizioni operative iniziali non hanno influenzato in modo significativo il valore dell'intensità energetica.

629 Tuttavia, i grafici dei residui nella Fig. 15 hanno confermato la validità dei test sperimentali.



630

631 **Figura 14.** Diagramma di Pareto degli effetti standardizzati dei singoli fattori e delle loro combinazioni
632 sull'intensità energetica (valore di significatività: 0,05).



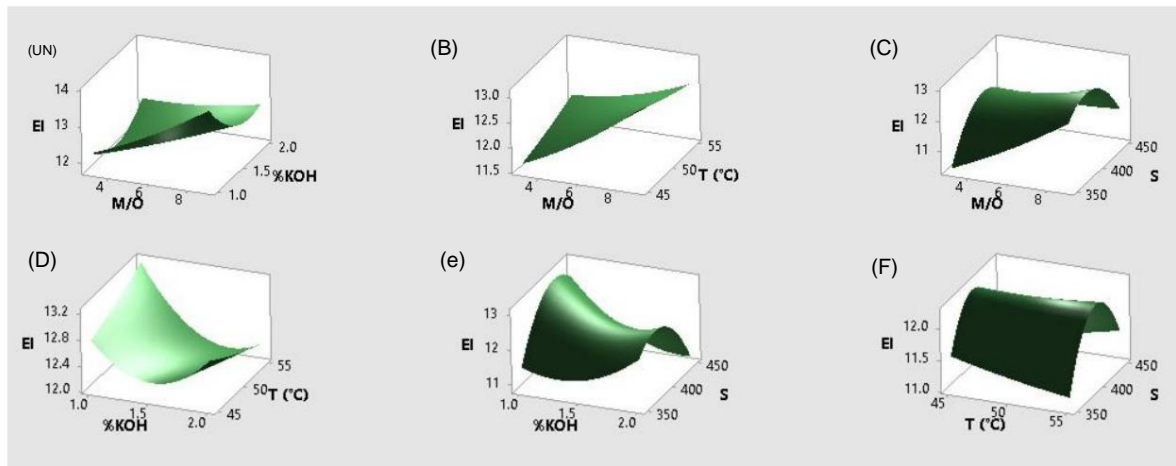
633

634 **Figura 15.** Grafici dei residui per l'analisi statistica con l'intensità energetica come variabile di risposta.

635 L'influenza delle variabili indipendenti sull'EI è graficamente evidente nei grafici di superficie (Fig. 16a-

636 f) e grafici di contorno (Fig. 17a-f). Una bassa agitazione e un basso rapporto metanolo-olio sono le condizioni migliori.

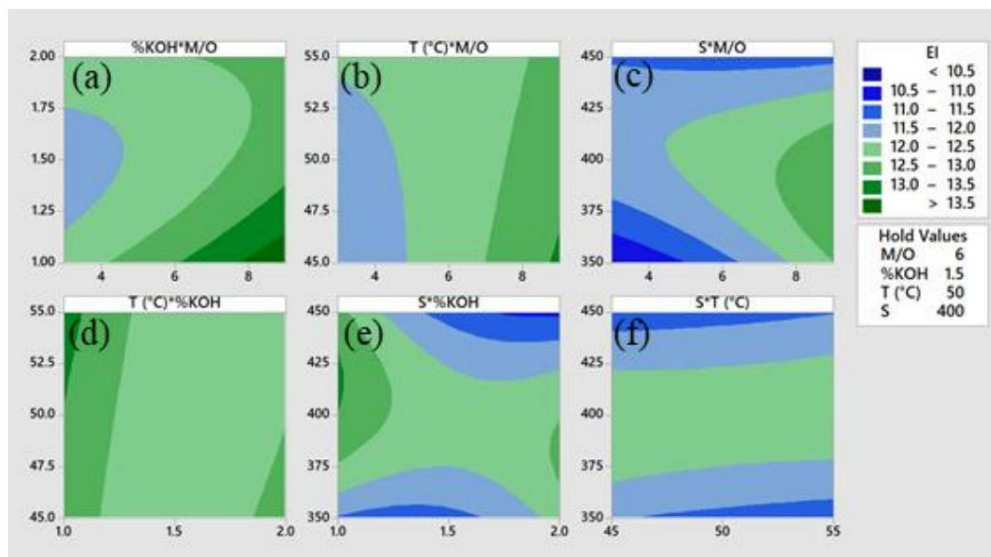
637 per minimizzare l'intensità energetica (blu scuro, Fig. 17c).



638

639 **Figura 16.** Grafici di superficie dell'intensità energetica dopo 90 minuti di transesterificazione alcalina di 640 WCO a diverse combinazioni di condizioni operative mediante RSM (valori di mantenimento: M/O: 6; %KOH: 641

1,5; T: 50 °C; S: 400 giri/min).



642

643 **Figura 17.** Grafici di contorno delle superfici di risposta per l'intensità energetica come variabile di risposta.

644 Effetto sull'equilibrio della chimica verde. Infine, è stata eseguita l'ANOVA a una via per valutare l'

645 influenza delle variabili indipendenti sul bilancio della chimica verde (GCB) come risposta.

646 L'analisi del progetto CCD in unità non codificate ha generato il seguente modello quadratico

647 in media sui blocchi:

$$648 \quad \text{MCB} = 1,03 \ddot{y} 0,0713 X_1 + 0,711 X_2 + 0,161 X_3 \ddot{y} 0,0236 X_4 \ddot{y} 0,00287 X_1^2 \ddot{y} 0,195 X_2^2$$

$$649 \quad \ddot{y} 0,00162 X_3^2 + 0,000025 X_4^2 \ddot{y} 0,00939 X_1 X_2 + 0,000425 X_1 X_3$$

$$650 \quad + 0,000253 X_1 X_4 \ddot{y} 0,00697 X_2 X_3 + 0,000651 X_2 X_4 + 0,000026 X_3 X_4$$

651 dove X1 è M/O, X2 è %KOH, X3 è T e X4 è S.

652 Il test F e il valore p hanno valutato la significatività del modello e dei suoi fattori nell'ANOVA

653 (Tabella 8).

654 **Tabella 8.** Analisi della varianza per il bilancio della chimica verde come risposta.

Fonte	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Valore							
Modello	15	0,067416	0,004494	1 0,005379	1,55	0,224						
Blocchi	0,005379	4	0,009071	0,002268	M/	1,86	0,198					
%KOH	O lineare	1	0,001063	0,001063		0,78	0,557					
	1	0,001230	0,001230	1	0,002054	0,002054	T (°C)	0,37	0,556			
								0,42	0,527			
								0,71	0,416			
S	1	0,004724	0,004724	Quadrato	4	0,020944	0,005236	1	1,63	0,226		
	0,001629	0,001629	M/O*M/O	%KOH*%KOH	1	0,005794	0,005794		1,81	0,192		
S*S	T (°C)*T (°C)	1	0,003995	0,003995					0,56	0,468		
Interazione a 2 vie	M/O*%KOH	M/O*T (°C)							2,00	0,183		
									1,38	0,263		
									0,009679	0,009679	3,34	0,092
	1	0,036612	0,036612						2,11	0,128		
	6	0,003175	0,003175						1,10	0,316		
	1	0,000650	0,000650						0,22	0,644		
M/O*S	1	0,022998	0,022998						7,94	0,016		
%KOH*T (°C)	1	0,004851	0,004851						1,68	0,220		
%KOH*S		0,004238	0,004238						1,46	0,250		
T (°C)*S		0,000700	0,000700						0,24	0,632		
Errore	1 1 12	0,034740	0,002895									
Mancanza di adattamento	10	0,030765	0,003077						1,55	0,455		
Errore puro	2	0,003975	0,001987	27								
Totale		0,102157										

655 DF: gradi di libertà totali; SS aggiustato: somma dei quadrati aggiustata; MS aggiustato: quadrati medi aggiustati;

656 Valore F: statistica del test di Fisher; Valore p: valore di probabilità.

657 Il valore F per determinate variabili e le loro combinazioni è inferiore a quello per la mancanza di adattamento.

658 Di conseguenza, una parziale mancanza di adattamento è associata al modello quadratico, suggerendo che un più

659 modello complesso dovrebbe essere adottato per descrivere adeguatamente il comportamento sperimentale del

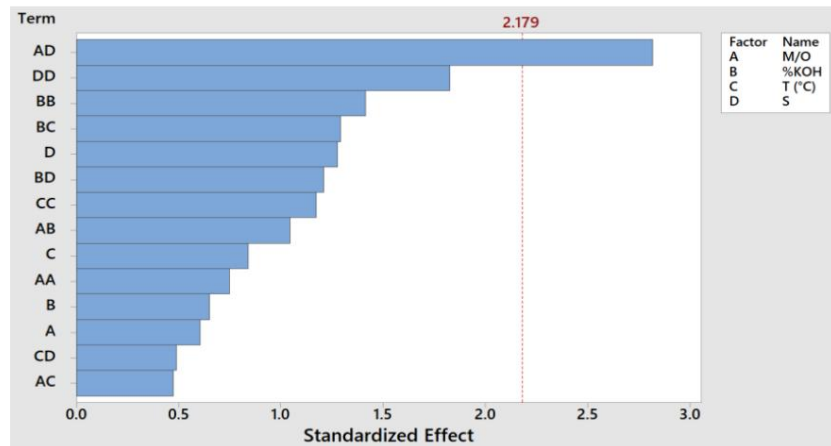
660 funzione obiettivo in relazione a specifiche combinazioni quadratiche di variabili. Infatti, con un p-

661 valore superiore a 0,05, il modello quadratico non descrive adeguatamente il processo. Inoltre,

662 solo la combinazione di M/O e agitazione ha influenzato significativamente l'equilibrio della chimica verde, come

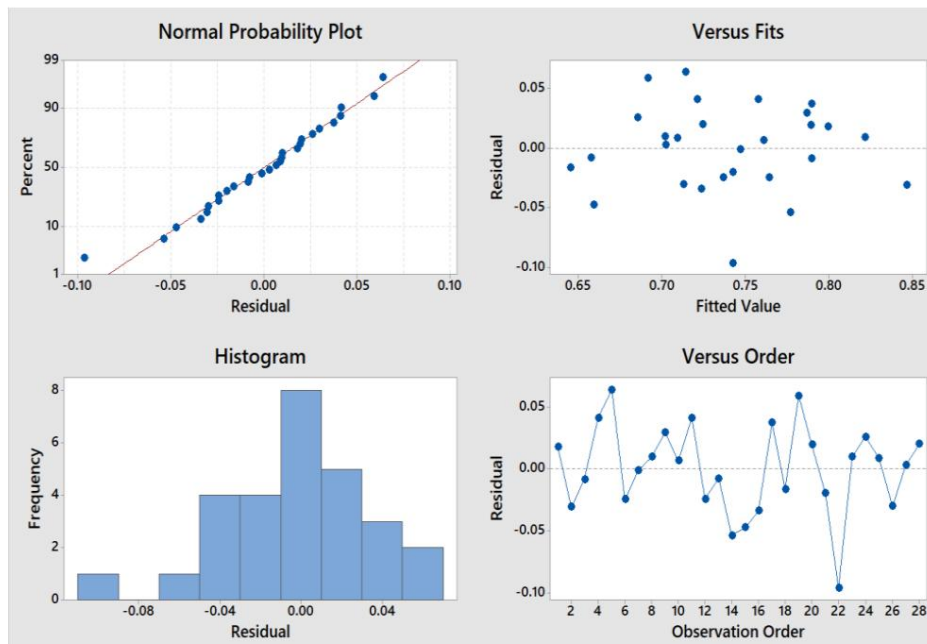
663 confermato dal grafico di Pareto (Fig. 18). I grafici dei residui (Fig. 19) hanno confermato la validità del

664 test sperimentali.



665

666 **Figura 18.** Diagramma di Pareto degli effetti standardizzati dei singoli fattori e delle loro combinazioni sul bilancio
667 della chimica verde (valore di significatività: 0,05).



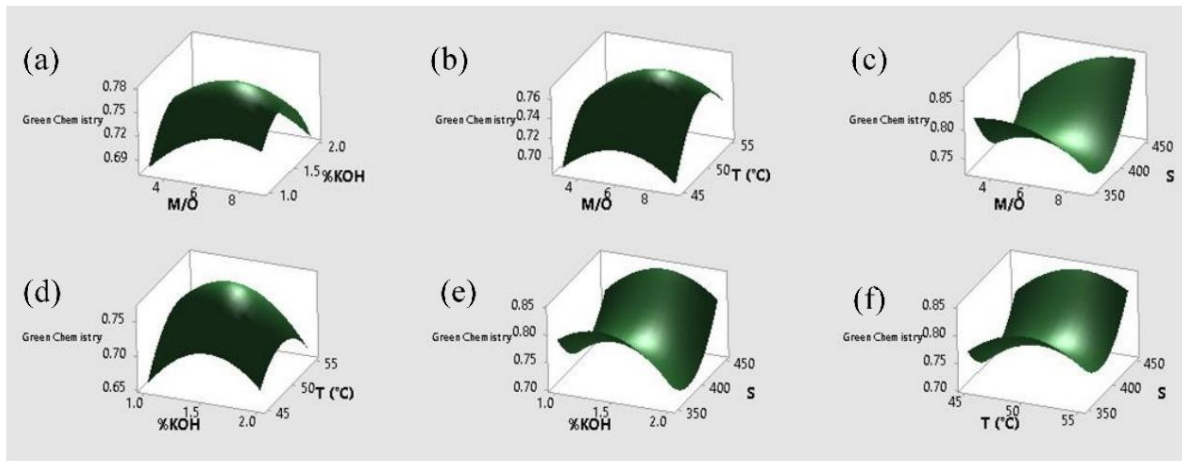
668

669 **Figura 19.** Grafici dei residui per l'analisi statistica con bilancio della chimica verde come
670 risposta.

671 L'influenza delle variabili indipendenti sul GCB è graficamente evidente nei grafici di superficie (Fig.

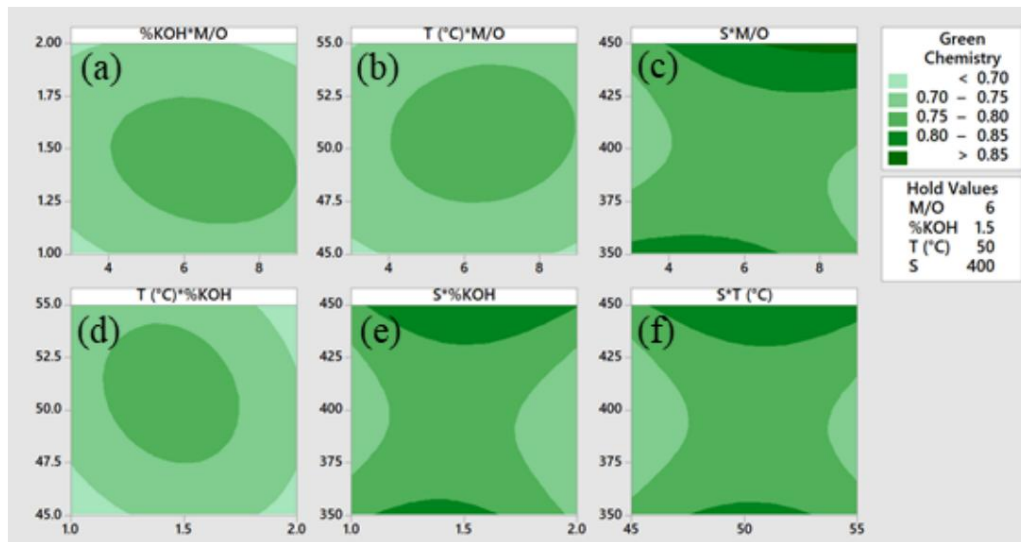
672 20a-f) e grafici di contorno (Fig. 21a-f), che mostrano che le condizioni migliori sono agitazione elevata e M/O

673 (verde scuro, Fig. 21c).



674

675 **Figura 20.** Grafici di superficie del bilancio di chimica verde della transesterificazione alcalina dell'olio vegetale
 676 esausto a diverse combinazioni di condizioni operative mediante RSM (valori di mantenimento: M/O: 6; %KOH:
 677 1,5; T: 50 °C; S: 400 rpm).



678

679 **Figura 21.** Grafici di contorno delle superfici di risposta per il bilancio della chimica verde come risposta.

680 **Ottimizzazione multi-obiettivo delle condizioni operative.** Un'ottimizzazione multi-obiettivo è

681 necessario per considerare la resa della transesterificazione, il consumo energetico e la chimica verde

682 bilancio. Il bilancio tra resa e chimica verde dovrebbe essere massimizzato, mentre l'energia

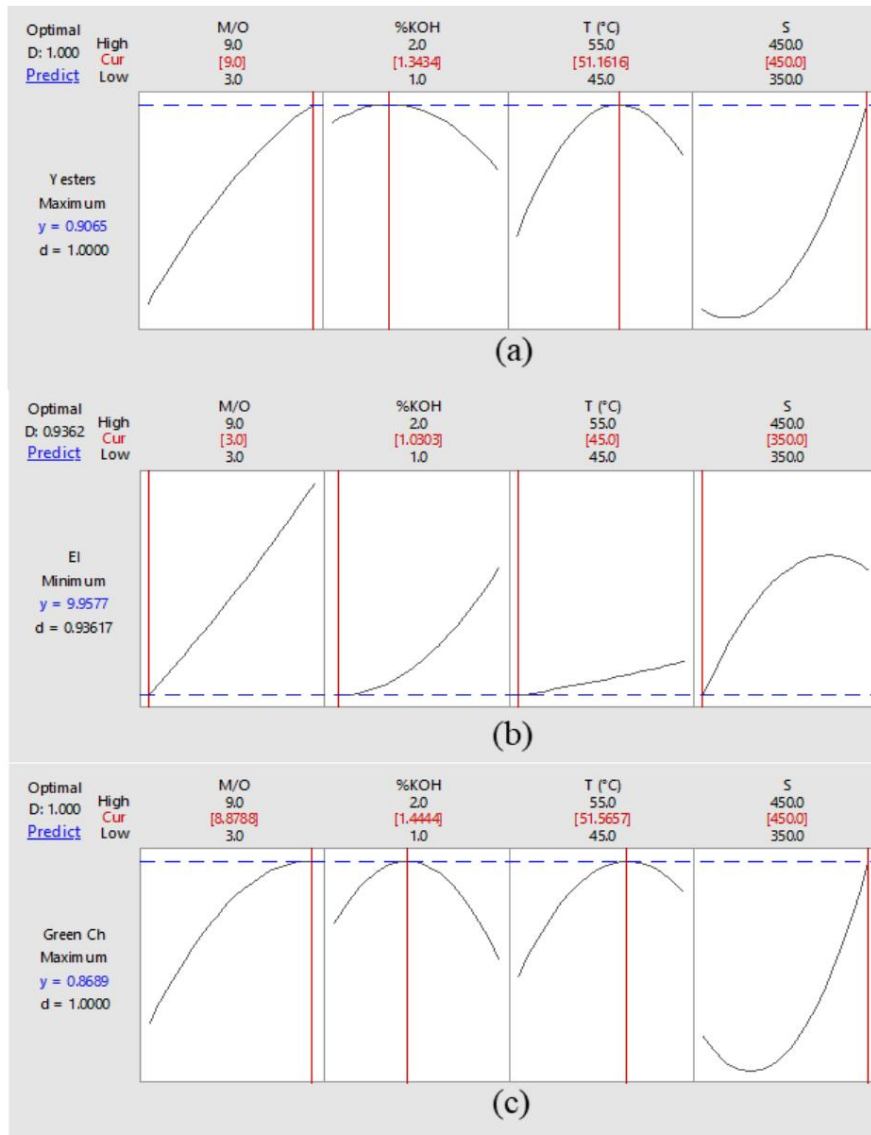
683 l'intensità dovrebbe essere minimizzata. Pertanto, i risultati dell'ottimizzazione multi-obiettivo (Fig. 23)

684 differiscono dall'ottimizzazione a risposta singola (Fig. 22). Infatti, le condizioni ottimali variano

685 significativamente quando ogni risposta viene utilizzata come singolo criterio di prestazione. Ad esempio, M/O

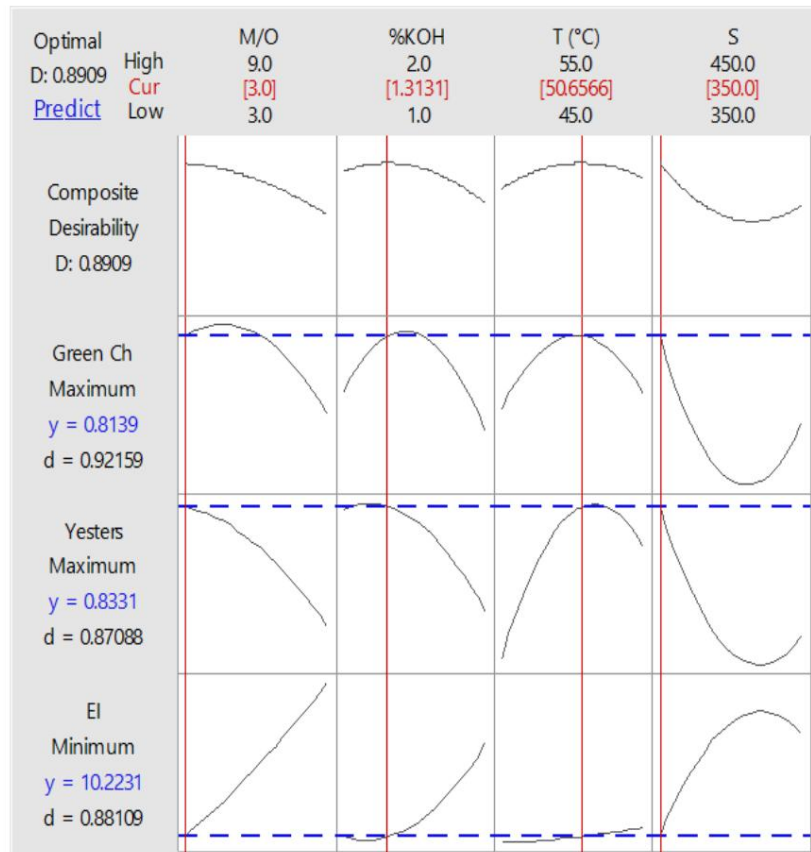
686 e S dovrebbero essere massimi per ottimizzare la resa e l'equilibrio della chimica verde (Fig. 22a,c) ma

687 minimo per ottimizzare l'intensità energetica (Fig. 22b). Altrimenti, %KOH e T dovrebbero avere valori simili
688 valori intermedi da ottimizzare, ma minimo per ottimizzare l'intensità energetica. Multi-obiettivo
689 L'ottimizzazione supera lo svantaggio dell'ottimizzazione a obiettivo singolo mediante simultaneamente
690 ottimizzando tutte e tre le risposte in questo processo. Le condizioni ottimali sono M/O di 3, 1,3% in peso di
691 KOH, temperatura di 50,7 °C e agitazione a 350 giri/min. Questi risultati differiscono dai pochi precedenti
692 lavori nella letteratura sull'ottimizzazione multi-obiettivo della transesterificazione WCO, ma questo
693 potrebbe essere dovuto alle diverse condizioni testate. Infatti, Outili et al. (Outili et al., 2020) hanno testato il
694 rapporto metanolo-olio, concentrazione del catalizzatore e temperatura negli intervalli 4-8, 0,5-2% in peso e
695 45-60 °C per 30 minuti di reazione, mentre in questo lavoro è stata considerata anche l'agitazione e il
696 reazioni sono durate 90 minuti; inoltre, hanno considerato altre metriche verdi per calcolare il verde
697 bilancio chimico e consumo energetico teorico misurato invece dell'energia sperimentale
698 intensità.



699

700 **Figura 22.** Ottimizzazione a obiettivo singolo per ciascuna risposta: (a) resa degli esteri, (b) intensità
 701 energetica, (c) bilancio della chimica verde.



702

703

Figura 23. Risultati dell'ottimizzazione multi-obiettivo della transesterificazione dell'olio vegetale esausto in biodiesel.

704

4. Sfide e prospettive future

705 Sebbene la produzione di biodiesel da WCO sia stata ampiamente studiata, i risultati riportati in

706 La letteratura varia significativamente a causa dell'eterogeneità delle materie prime. Un approccio globale

Il documento 707 fornisce spunti per lo sviluppo di metodi di produzione di biodiesel efficienti ed economicamente vantaggiosi.

708 L'utilizzo di olio da cucina esausto riduce significativamente i costi del processo e risolve il problema

709 riguardo al suo smaltimento. Pertanto, concentrandosi sulla barriera dell'approvvigionamento e della gestione delle materie prime,

710 innovazione nel processo, nella configurazione del reattore e nello sviluppo di catalizzatori economicamente vantaggiosi,

711 saranno necessari. La produzione di biodiesel tramite catalisi alcalina omogenea è semplice ed efficace.

712 Tuttavia, è necessaria una materia prima di altissima qualità, che richiede pretrattamenti che rendono il

713 la produzione di biodiesel è costosa e non competitiva. Il processo integrato omogeneo in due fasi

714 processi acido-base possono gestire materie prime di bassa qualità ma con più catalizzatore e processo

715 passaggi. La sostituzione dei catalizzatori omogenei con catalizzatori eterogenei potrebbe migliorare il
716 efficienza e sostenibilità della sintesi del biodiesel riducendo al contempo i costi e l'impatto ambientale
717 impatti. Tuttavia, sono necessarie ulteriori ricerche per aumentarne l'attività, la stabilità e la riutilizzabilità.
718 in condizioni operative moderate, tempi di reazione rapidi e costi ragionevoli per applicazioni industriali.
719 Infine, considerando il glicerolo come un sottoprodotto della transesterificazione ad alto valore, si abbassa il
Il biodiesel 720 ha un costo significativo e la purificazione del glicerolo dovrebbe essere ottimizzata.

721 **5. Conclusioni**

722 L'attenzione recente si è concentrata sul consumo di energia e sui principi della chimica verde in
723 produzione di biodiesel. Questo studio ha ottimizzato le condizioni operative per la conversione di biodiesel domestico
724 WCO in biodiesel utilizzando RSM applicato a un piano sperimentale basato su CCD per analizzare l'energia
725 consumo e sostenibilità attraverso un approccio di chimica verde, ottimizzando la reazione
726 all'interno di un singolo reattore in diverse condizioni. Il biodiesel grezzo è stato caratterizzato utilizzando
727 rifrattometria e diffusione multipla della luce dopo la separazione del prodotto. Rispetto a metodi più laboriosi-
728 tecniche cromatografiche intensive, questi metodi sono semplici e rapidi e forniscono risultati affidabili
729 dati di conversione e separazione. La reazione è stata ottimizzata per resa, utilizzo di energia e
730 impatto ambientale attraverso RSM, valutando gli effetti del rapporto metanolo-olio (M/O),
731 percentuale di idrossido di potassio (%KOH), temperatura (T) e velocità di agitazione (S) come
732 variabili indipendenti. La resa massima degli esteri è stata misurata all'89,43%, ottenuta a un
733 temperatura di 55 °C, una velocità di agitazione di 350 giri/min, con un M/O di 9 e una concentrazione del catalizzatore
734 dell'1%. L'analisi mediante gascromatografia ha indicato che la frazione totale di petrolio idonea per
L'esterificazione 735 è stata del 96,7%. Di conseguenza, la resa effettiva degli esteri, in relazione all'olio che può
736 essere effettivamente convertiti, è stato registrato al 92,5%. Le condizioni ottimali per raggiungere il
737 Le rese più elevate di biodiesel grezzo ed esteri sono state caratterizzate da una significativa intensità energetica.
738 I valori di intensità energetica associati alla reazione di transesterificazione sono considerati
739 accettabile in un ambiente di laboratorio e in linea con il valore stimato di 37,13 MJ/kg riportato

740 mediante numerosi processi industriali per la produzione di biodiesel. La condizione ottimale per quanto riguarda

La resa 741 non si allinea con la condizione ottimale per quanto riguarda il fattore E e, più in generale, con

742 ecosostenibilità. Il valore massimo per il bilancio della chimica verde, quantificato all'83,11%,

Il valore 743 corrisponde al valore minimo di intensità energetica, con conseguente resa di estere subottimale.

744 Al contrario, il bilancio più basso della chimica verde, quantificato al 61,21%, è stato osservato quando il

745 La resa minima dell'estere ha raggiunto il 42% insieme a un'elevata intensità energetica (EI) di 14,36 MJ/kg. Quindi,

746 le condizioni ottimali hanno subito fluttuazioni durante la valutazione dei singoli criteri di prestazione. Ciononostante,

747 è stato dimostrato che un approccio multi-obiettivo è fondamentale per l'ottimizzazione complessiva

748 ottimizzando contemporaneamente tutte e tre le risposte all'interno di questo processo. I risultati hanno mostrato che il multi-

749 l'ottimizzazione oggettiva variava dall'ottimizzazione a risposta singola quando ogni risposta veniva trattata

750 come criterio di prestazione indipendente. In particolare, le condizioni ottimali erano M/O di 3, un

751 Concentrazione di KOH dell'1,3% in peso, una temperatura di 50,7 °C e una velocità di agitazione di 350 giri/min.

752 In conclusione, mentre il tempo di reazione, il tipo di alcol, il rapporto molare alcol-olio, la reazione

753 temperatura, quantità di catalizzatore e intensità di miscelazione sono stati tipicamente ottimizzati mediante RSM per

754 ottenere la massima resa di biodiesel dall'olio da cucina esausto, è essenziale notare che il più alto

La resa di 755 non garantisce intrinsecamente un processo ambientalmente sostenibile. L'applicazione del verde

756 principi chimici sono essenziali per garantire la sostenibilità in tali processi. Pertanto,

757 che affronta un approccio di ottimizzazione più completo che coinvolge i principi della chimica verde è

758 necessario e contribuisce in modo significativo a una visione più ampia del processo.

759 **Elenco delle abbreviazioni**

760 a_0 : termine di intercetta nel modello statistico

761 a_i : coefficienti lineari nel modello statistico

762 a_{ii} : coefficienti quadratici nel modello statistico

763 a_{ij} : coefficienti interattivi nel modello statistico

764 A: acidità

765 Adj MS: quadrati medi aggiustati

766 SS aggiustato: Somma dei quadrati aggiustata

767 AE: Economia atomica

768 AEff: Efficienza atomica

769 ANOVA: Analisi della Varianza

770 ASTM: Società americana per le prove e i materiali

771 BBD: Box-Behnken Design

772 C: Concentrazione

773 CCD: Progettazione composita centrale

774 CFPP: Punto di intasamento del filtro a freddo

775 DF: gradi di libertà totali

776 Fattore E: Fattore ambientale

777 E': fattore ambientale normalizzato

778 EI: Intensità energetica

779 FFA: Acidi grassi liberi

780 FAME: Esteri metilici degli acidi grassi

781 FSt: Fattore stechiometrico

782 FSt': fattore stechiometrico normalizzato

783 Valore F: statistica del test di Fisher

784 HPLC: Cromatografia liquida ad alte prestazioni

785 GC: Cromatografia gassosa

786 M/O: Rapporto molare metanolo-olio

787 MW: Peso molecolare

788 OA: Acido oleico

789 PMI: Intensità di massa del processo

790 PMP: Processi di produttività di massa

791 Valore p: valore di probabilità

792 R: risposta nel modello statistico

793 RME: Efficienza di massa della reazione

794 RSM: Metodologia della superficie di risposta

795 S: Mescolare

796 T: Temperatura

797 V: Volume

798 WCO: Olio da cucina esausto

799 x: frazione di massa

800 X1: rapporto metanolo-olio nel modello statistico

801 X2: concentrazione del catalizzatore nel modello statistico

802 X3: la temperatura nel modello statistico

803 X4: mescolamento nel modello statistico

804 Y: Resa

805 riferimenti

- 806 Abbah, EC, Nwandikom, GI, Egwuonwu, CC, Nwakuba, NR, 2016. Effetto della reazione
807 L'influenza della temperatura sulla resa di biodiesel dall'olio di semi di neem, American Journal of Energy
808 Science.
- 809 Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, MR, Najafi, G., 2012. Biodiesel attuale
810 Tecnologie di produzione: una revisione comparativa, in: Conversione e gestione dell'energia.
811 pp. 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>
- 812 Adekoya, OA, Giwa, A., Yusuff, AS, Giwa C, A., 2015. D-Optimal-Experimental-Design-of-Biodiesel-Production-from-
813 Waste-Cooking-Oil-of-ABUAD-Cafeterias.docx. Int J Sci Eng Res 6.
- 814
- 815 Ahmad, G., Imran, S., Farooq, M., Shah, AN, Anwar, Z., Rehman, AU, Imran, M., 2023.
816 Produzione di biodiesel da olio da cucina esausto utilizzando un catalizzatore estratto dal
817 gambo della banana platano tramite RSM e ottimizzazione ANN per lo sviluppo sostenibile.
818 Sustainability (Svizzera) 15. <https://doi.org/10.3390/su151813599>
- 819 Ali Ijaz Malik, M., Zeeshan, S., Khubaib, M., Ikram, A., Hussain, F., Yassin, H., Qazi, A., 2024.
820 Una rassegna delle principali tendenze, opportunità e sfide tecniche nella produzione di
821 biodiesel da fonti di scarto. Energy Conversion and Management:
822 X. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100675>
- 823 Tutte le statistiche per la creazione di un progetto di superficie di risposta (composito centrale) [Documento WWW],

2023. . Minitab . URL <https://support.minitab.com/en-us/minitab/21/help-and-how-to/statistical-modeling/doi/how-to/response-surface/create-response-surface-design/create-central-composite-design/examine-the-design/all-statistics/> (consultato il 18/01/2024).
- Anastas, PT, Warner, JC, 1998. *Chimica verde: teoria e pratica*. Oxford University Press, New York.
- Atapour, M., Kariminia, HR, Moslehabadi, PM, 2014. Ottimizzazione della produzione di biodiesel mediante transesterificazione alcali-catalizzata dell'olio di frittura esausto. *Process Safety and Environmental Protection* 92, 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.12.005>
- Ayoola, AA, Hymore, KF, Omonhinmin, CA, 2016. Ottimizzazione della produzione di biodiesel da oli di scarto selezionati mediante metodologia di superficie di risposta. *Biotechnology*. <https://doi.org/10.3923/biotech.2016>
- Babadi, AA, Rahmati, S., Fakhlaei, R., Barati, B., Wang, S., Doherty, W., Ostrikov, K., 2022. Tecnologie emergenti per la produzione di biodiesel: processi, sfide e opportunità. *Bioenergia da biomassa*. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106521>
- Bai, H., Tian, J., Talifu, D., Okitsu, K., Abulizi, A., 2022. Ottimizzazione del processo di esterificazione per la deacidificazione dell'olio da cucina esausto: approccio RSM e per la produzione di biodiesel assistita da ultrasuoni e solvente. *Fuel* 318. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123697>
- Bajwa, W., Ikram, A., Malik, MAI, Razzaq, L., Khan, AR, Latif, A., Hussain, F., Qazi, A., 2024. Ottimizzazione della resa di biodiesel da olio da cucina esausto e olio di sesamo utilizzando le tecniche RSM e ANN. *Heliyon* 10. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34804>
- Bashir, MA, Wu, S., Zhu, J., Krosuri, A., Khan, MU, Ndeddy Aka, RJ, 2022. Recenti Sviluppo di tecnologie di processo avanzate per la produzione di biodiesel: una revisione critica. *Fuel Processing Technology* 227. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107120>
- Bhonsle, AK, Yusuff, AS, Trivedi, J., Singh, J., Singh, RK, Atray, N., 2022. Transesterificazione di olio da cucina esausto a temperatura ambiente utilizzando un nuovo solvente: indagini sperimentali e ottimizzazione mediante metodologia di superficie di risposta. *Rivista internazionale di energia ambientale* 43, 4801–4811. <https://doi.org/10.1080/01430750.2021.1919925>
- Blekas, G., Tsimidou, M., Boskou, D., 2006. Composizione dell'olio d'oliva, in: *Olio d'oliva*. AOCS Publishing, pp. 41–72. <https://doi.org/10.1201/9781439832028.pt2>
- Bobadilla, MC, Lorza, RL, Escribano-Garcia, R., Gómez, FS, González, EPV, 2017. Un miglioramento nella produzione di biodiesel da olio da cucina esausto mediante l'applicazione della metodologia di superficie multi-risposta basata su funzioni di desiderabilità. *Energies (Basel)* 10. <https://doi.org/10.3390/en10010130>
- Bohlouli, A., Mahdavian, L., 2021. Catalizzatori utilizzati nella produzione di biodiesel: una rassegna. *Biofuels* 12, 885–898. <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1558836>
- Calvo-Flores, FG, 2009. Metriche per la chimica sostenibile. *ChemSusChem* 2, 905–919. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900128>
- Darnoko, D., Cheryan, M., 2000. Cinetica della transesterificazione dell'olio di palma in un reattore discontinuo. *JAOCs* 77, 1263–1267.
- De Paola, Maria Gabriella, Arcuri, N., Calabrò, V., De Simone, M., 2017. Indagine termica e di stabilità di dispersioni di materiali a cambiamento di fase per l'accumulo di energia termica mediante metodi T-history e ottici. *Energies (Basel)* 10, 354. <https://doi.org/10.3390/en10030354>
- De Paola, MG, Calabrò, V., De Simone, M., 2017. Metodi di diffusione della luce per testare i PCM inorganici per applicazioni in edilizia. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 251. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/251/1/012122>
- De Paola, MG, De Simone, M., Arcuri, N., Calabrò, V., 2016. Analisi incrociata mediante T-history e Turbiscan per la caratterizzazione di PCM con sale di Glauber, in: *Conferenza INNOSTORAGE*. Università Ben-Gurion del Negev.
- De Paola, MG, Lopresto, CG, 2021. Oli di scarto e i loro prodotti di transesterificazione come nuovi materiali a cambiamento di fase di origine biologica. *Journal of Phase Change Materials* 1. <https://doi.org/https://doi.org/10.6084/jpcm.v1i1.6>
- De Paola, MG, Mazza, I., Paletta, R., Lopresto, CG, Calabrò, V., 2021a. Impianti di produzione di biodiesel su piccola scala: una panoramica. *Energie (Basilea)* 14, 1901.
- De Paola, MG, Paletta, R., Lopresto, CG, Calabrò, V., Paola, D., 2021b. Luce multipla

- 879 La diffusione come strumento preliminare per la formulazione di film a base di amido. *Journal of Phase Change*
880 *Material* 1. <https://doi.org/10.6084/jpcm.v1i2.15>
- 881 De, R., Bhartiya, S., Shastri, Y., 2019. Ottimizzazione multi-obiettivo di un sistema integrato di produzione e
882 separazione del biodiesel. *Fuel* 243, 519–532. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.132)
883 [10.1016/j.fuel.2019.01.132](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.132)
- 884 Dicks, AP, Hent, A., 2015. *Metriche della chimica verde - Una guida per determinare e valutare la sostenibilità dei*
885 *processi*. Springer, Londra.
- 886 Dorado, MP, Ballesteros, E., López, FJ, Mittelbach, M., 2004. Ottimizzazione degli alcali-
887 Transesterificazione catalizzata dell'olio di Brassica Carinata per la produzione di biodiesel. *Energy and Fuels*
888 18, 77–83. <https://doi.org/10.1021/ef0340110>
- 889 Dubey, A., Prasad, RS, Singh, JK, 2020. Una valutazione analitica ed economica del
890 Biodiesel a base di olio da cucina esausto, ottenuto ottimizzando le condizioni di processo.
891 Fonti energetiche, Parte A: Recupero, utilizzo ed effetti ambientali. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1839600)
892 [10.1080/15567036.2020.1839600](https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1839600)
- 893 Dwivedi, G., Jain, S., Shukla, AK, Verma, P., Verma, TN, Saini, G., 2022. Analisi dell'impatto dei parametri di produzione
894 del biodiesel per diversi catalizzatori. *Environ Dev Sustain*. [https://doi.org/10.1007/](https://doi.org/10.1007/s10668-021-02073-w)
895 [s10668-021-02073-w](https://doi.org/10.1007/s10668-021-02073-w)
- 896 El-Gendy, NS, El-Gharabawy, AASA, Amr, SS, Ashour, FH, 2015. Superficie di risposta
897 Ottimizzazione di una transesterificazione alcalina di olio da cucina esausto. *Int. J. ChemTech Res* 8, 385–398.
898
- 899 Encinar, JM, González, JF, Rodríguez-Reinares, A., 2005. Biodiesel da olio di frittura usato.
900 Variabili che influenzano la resa e le caratteristiche del biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5491–5499.
901
- 902 Farouk, SM, Tayeb, AM, Abdel-Hamid, SMS, Osman, RM, 2024. Recenti progressi nella transesterificazione per la
903 produzione sostenibile di biodiesel, sfide e prospettive: una revisione completa. *Environmental Science*
904 *and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32027-4>
905
- 906 Felizardo, P., Neiva Correia, MJ, Raposo, I., Mendes, JF, Berkemeier, R., Bordado, JM, 2006. Produzione di
907 biodiesel da oli di frittura esausti. *Gestione dei rifiuti* 26, 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.02.025>
908
- 909 Foon Cheng, S., Hock Chuah, C., 2004. Studio cinetico sulla transesterificazione dell'olio di palma.
910 García-Moreno, PJ, Khanum, M., Guadix, A., Guadix, EM, 2014. Ottimizzazione del biodiesel
911 Produzione da olio di pesce di scarto. *Renew Energy* 68, 618–624. [https://](https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.014)
912 doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.014
- 913 Gumahin, AC, Galamiton, JM, Allerite, MJ, Valmorida, RS, Laranang, JRL, Mabayo,
914 VIF, Arazo, RO, Ido, AL, 2019. Ottimizzazione della resa di biodiesel da olio di scarto pretrattato di carne suina
915 proveniente da un'industria di trasformazione alimentare. *Bioresour Bioprocess* 6. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1186/s40643-019-0284-2)
916 [10.1186/s40643-019-0284-2](https://doi.org/10.1186/s40643-019-0284-2)
- 917 Gupta, V., Pal Singh, K., 2023. L'impatto del catalizzatore eterogeneo sulla produzione di biodiesel; una rassegna, in:
918 *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd, pp. 364–371. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.175)
919 [j.matpr.2022.10.175](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.175)
- 920 Halwe, AD, Deshmukh, SJ, Kanu, NJ, Gupta, E., Tale, RB, 2021. Ottimizzazione dei parametri del nuovo processo di
921 produzione di biodiesel da olio da cucina esausto basato sulla cavitazione idrodinamica utilizzando un approccio
922 integrato L9Taguchi e RSM, in: *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd, pp. 5934–5941. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.484)
923 [j.matpr.2021.04.484](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.484)
- 924 Hamze, H., Akia, M., Yazdani, F., 2015. Ottimizzazione della produzione di biodiesel da olio da cucina esausto
925 mediante metodologia di superficie di risposta. *Process Safety and Environmental Protection* 94, 1–10.
926 <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.12.005>
- 927 Hoque, ME, Singh, A., Chuan, YL, 2011. Biodiesel da materie prime a basso costo: gli effetti dei parametri di processo
928 sulla resa del biodiesel. *Biomass Bioenergy* 35, 1582–1587. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.024)
929 [j.biombioe.2010.12.024](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.024)
- 930 Issariyakul, T., Dalai, AK, 2012. Cinetica comparativa della transesterificazione per il biodiesel
931 Produzione da olio di palma e olio di senape. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 90, 342–350. [https://](https://doi.org/10.1002/cjce.20679)
932 doi.org/10.1002/cjce.20679
- 933 Jeyakumar, N., Narayanasamy, B., Balasubramaniam, V., 2019. Ottimizzazione della cottura usata

- 934 Produzione di metil estere di petrolio mediante metodologia di superficie di risposta. *Energy Sources, Part A:*
935 *Recovery, Utilization and Environmental Effects* 41, 2313–2325. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1555633)
936 10.1080/15567036.2018.1555633
- 937 Karmee, SK, Chadha, A., 2005. Preparazione del biodiesel dal petrolio greggio di *Pongamia pinnata*.
938 *Bioresour Technol* 96, 1425–1429. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.011>
- 939 Kerras, H., Merouani, R., Nekkab, C., Outili, N., Meniai, AH., 2018. Ottimizzazione del tempo di reazione di
940 transesterificazione degli scarti di olio di frittura per la produzione di biodiesel. *Algerian Journal of*
941 *Engineering Research AJER* 4, 65–70.
- 942 Kiran, K., Hebbar, GS, 2021. Ottimizzazione della produzione di biodiesel da olio da cucina esausto mediante
943 Progettazione Box-Behnken mediante metodologia di superficie di risposta. *RIVISTA*
944 *INTERNAZIONALE DI RICERCA SULLE ENERGIE RINNOVABILI* 11.
- 945 Knothe, G., Razon, LF, 2017. Carburanti biodiesel. *Prog Energy Combust Sci* 58, 36–59.
946 <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
- 947 Kolakoti, A., Setiyo, M., Waluyo, B., 2021. Produzione di biodiesel da olio da cucina esausto: caratterizzazione,
948 modellazione e ottimizzazione. *Ingegneria meccanica per la società e l'industria* 1, 22–30. [https://doi.org/](https://doi.org/10.31603/mesi.5320)
949 10.31603/mesi.5320
- 950 Lapkin, A., Constable, DJC, 2009. Metriche della chimica verde: misurazione e monitoraggio
951 Processi sostenibili, metriche per la chimica verde: misurazione e monitoraggio dei processi sostenibili. John
952 Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781444305432>
- 953 Leung, DYC, Guo, Y., 2006. Transesterificazione dell'olio di frittura puro e usato: ottimizzazione per
954 Produzione di biodiesel. *Fuel Processing Technology* 87, 883–890. [https://](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.003)
955 doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.003
- 956 Lopresto, CG, 2024. Produzione sostenibile di biodiesel da oli da cucina esausti per piccole comunità energeticamente
957 indipendenti: una panoramica. *International Journal of Environmental Science and Technology*. [https://](https://doi.org/10.1007/s13762-024-05779-2)
958 doi.org/10.1007/s13762-024-05779-2
- 959 Lopresto, CG, De Paola, MG, Albo, L., Policicchio, MF, Chakraborty, S., Calabrò, V., 2019.
960 Analisi comparativa di biocatalizzatori immobilizzati: studio delle variabili di processo nella reazione di
961 transesterificazione. *3 Biotech* 9. <https://doi.org/10.1007/s13205-019-1985-0>
- 962 Lopresto, CG, De Paola, MG, Calabrò, V., 2024. Importanza delle proprietà, della raccolta e dello stoccaggio degli oli
963 da cucina esausti per la produzione di biodiesel di alta qualità – Una panoramica. *Biomass Bioenergy*. [https://](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107363)
964 doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107363
- 965 Lopresto, CG, Gentile, M., Caravella, A., Candamano, S., Calabrò, V., 2025. Deacidificazione di oli da cucina esausti
966 mediante adsorbimento su rifiuti industriali: analisi cinetica di un pretrattamento ecocompatibile per la
967 produzione di biodiesel. *Chemosphere* 380. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144460)
968 j.chemosphere.2025.144460
- 969 Lopresto, CG, Naccarato, S., Albo, L., De Paola, MG, Chakraborty, S., Curcio, S., Calabrò, V., 2015.
970 Transesterificazione enzimatica di oli vegetali usati per produrre biodiesel.
971 *Ecotoxicol Environ Saf* 121, 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.03.028>
- 972 Mandari, V., Devarai, SK, 2022. Produzione di biodiesel utilizzando catalizzatori omogenei, eterogenei ed enzimatici
973 tramite reazioni di transesterificazione ed esterificazione: una revisione critica. *Bioenergy Res*. [https://](https://doi.org/10.1007/s12155-021-10333-w)
974 doi.org/10.1007/s12155-021-10333-w
- 975 Marchetti, JM, Miguel, VU, Errazu, a. F., 2007. Possibili metodi per la produzione di biodiesel.
976 *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1300–1311. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006)
977 10.1016/j.rser.2005.08.006
- 978 Mathiyazhagan, M., Ganapathi, a, 2011. Fattori che influenzano la produzione di biodiesel. *Res Plant Biol*
979 1, 1–5.
- 980 Meher, LC, Kulkarni, MG, Dalai, AK, Naik, SN, 2006. Transesterificazione della *karanja*
981 (*Pongamia pinnata*) olio mediante catalizzatori basici solidi, in: *European Journal of Lipid Science and*
982 *Technology*. pp. 389–397. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200500307>
- 983 Milano, J., Ong, HC, Masjuki, HH, Silitonga, AS, Chen, WH, Kusumo, F., Dharma, S., Sebayang, AH, 2018a.
984 Ottimizzazione della produzione di biodiesel mediante transesterificazione assistita da irradiazione a
985 microonde per olio da cucina esausto - olio di *Calophyllum inophyllum* tramite metodologia di superficie di
986 risposta. *Energy Convers Manag* 158, 400–415. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.027)
987 j.enconman.2017.12.027
- 988 Milano, J., Ong, HC, Masjuki, HH, Silitonga, AS, Kusumo, F., Dharma, S., Sebayang, AH,

- 989 Cheah, MY, Wang, CT, 2018b. Miglioramento delle proprietà fisico-chimiche della sintesi di biodiesel da
990 materie prime ibride di olio vegetale di scarto da cucina e olio di foglie di Callicarpa attraverso una
991 transesterificazione alcalina-catalizzata ottimizzata. *Waste Management* 80, 435–449. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.005)
992 [j.wasman.2018.09.005](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.005)
- 993 Mukhtar, A., Saqib, S., Lin, H., Hassan Shah, MU, Ullah, S., Younas, M., Rezakazemi, M., Ibrahim, M., Mahmood,
994 A., Asif, S., Bokhari, A., 2022. Stato attuale e sfide nella catalisi eterogenea per la produzione di biodiesel.
995 *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112012>
996
- 997 Mulvihill, MJ, Beach, ES, Zimmerman, JB, Anastas, PT, 2011. Chimica verde e ingegneria verde: un quadro di
998 riferimento per lo sviluppo di tecnologie sostenibili. *Annu Rev Environ Resour* 36, 271–293. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1146/annurev-environ-032009-095500)
999 [10.1146/annurev-environ-032009-095500](https://doi.org/10.1146/annurev-environ-032009-095500)
- 1000 Myers, RH, Montgomery, DC, Anderson-Cook, CM, 2016. Metodologia della superficie di risposta: ottimizzazione di
1001 processi e prodotti mediante esperimenti progettati. John Wiley & Sons.
- 1002 Najafi, B., Faizollahzadeh Ardabili, S., Shamshirband, S., Chau, KW, Rabczuk, T., 2018.
1003 Applicazione di ANNS, ANFIS e RSM alla stima e all'ottimizzazione dei parametri che influenzano la resa e il
1004 costo della produzione di biodiesel. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*
1005 12, 611–624. <https://doi.org/10.1080/19942060.2018.1502688>
1006
- 1007 Naveenkumar, R., Baskar, G., 2021. Ottimizzazione dei processi, equilibrio della chimica verde e
1008 Analisi tecnicoeconomica della produzione di biodiesel da olio di ricino utilizzando un nanocatalizzatore
1009 eterogeneo. *Bioresour Technol* 320, 124347. [https://](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124347)
1010 doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124347
- 1011 Okechukwu, OD, Joseph, E., Nonso, UC, Kenechi, N.-O., 2022. Miglioramento della catalisi eterogenea per il
1012 processo di produzione di biodiesel. *Cleaner Chemical Engineering* 3, 100038. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100038)
1013 [j.clce.2022.100038](https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100038)
- 1014 Oliveira, D. DE, Luccio, M. DI, Faccio, C., Dalla Rosa, C., Paulo Bender, AO, Lipke, N.,
1015 Amroginski, C., Dariva, C., Vladimir Oliveira, J. DE, 2005. Ottimizzazione della transesterificazione
1016 alcalina dell'olio di soia e dell'olio di ricino per la produzione di biodiesel.
- 1017 Outili, N., Kerras, H., Nekkab, C., Merouani, R., Meniai, AH, 2020. Produzione di biodiesel
1018 Ottimizzazione del recupero di olio da cucina esausto mediante parametri di chimica verde. *Renew Energy*
1019 145, 2575–2586. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.152>
- 1020 Oza, S., Kodgire, P., Kachhwaha, SS, 2021a. Analisi del metodo RSM per l'ottimizzazione della produzione di
1021 biodiesel catalizzata da KOH assistita da ultrasuoni a partire da olio di semi di cotone esausto, in:
1022 *Modellazione e analisi matematica applicata nelle energie rinnovabili*. CRC Press, pp. 133–148. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1201/9781003159124-9)
1023 [10.1201/9781003159124-9](https://doi.org/10.1201/9781003159124-9)
- 1024 Oza, S., Prajapati, N., Kodgire, P., Kachhwaha, SS, 2021b. Un processo assistito da ultrasuoni per l'ottimizzazione
1025 della produzione di biodiesel da olio di semi di cotone esausto utilizzando la metodologia di superficie di risposta.
1026 *Water-Energy Nexus* 4, 187–198. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.wen.2021.11.001)
1027 [j.wen.2021.11.001](https://doi.org/10.1016/j.wen.2021.11.001)
- 1028 Özbay, N., Oktar, N., Tapan, NA, 2008. Esterificazione degli acidi grassi liberi negli oli da cucina esausti (WCO): ruolo
1029 delle resine a scambio ionico. *Fuel* 87, 1789–1798. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.010)
1030 [10.1016/j.fuel.2007.12.010](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.010)
- 1031 Özgür, C., 2021. Ottimizzazione della resa di biodiesel e delle prestazioni del motore diesel da olio da cucina
1032 esausto mediante il metodo della superficie di risposta (RSM). *Pet Sci Technol* 39, 683–703.
1033 <https://doi.org/10.1080/10916466.2021.1954019>
- 1034 Pathak, S., 2015. Transesterificazione catalizzata da acido. *J Chem Pharm Res* 7, 1780–1786.
- 1035 Patle, DS, Sharma, S., Ahmad, Z., Rangaiah, GP, 2014. Ottimizzazione multi-obiettivo di due
1036 Processi catalizzati da alcali per la produzione di biodiesel da olio da cucina esausto. *Energy Convers Manag*
1037 85, 361–372. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.034>
- 1038 Pisarello, ML, Maquirriain, M., Sacripanti Olalla, P., Rossi, V., Querini, CA, 2018. Produzione di biodiesel tramite
1039 transesterificazione in due fasi: effetto cinetico o spostamento della conversione di equilibrio? *Fuel*
1040 *Processing Technology* 181, 244–251. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.028)
1041 [j.fuproc.2018.09.028](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.028)
- 1042 Razaq, L., Imran, S., Anwar, Z., Farooq, M., Abbas, MM, Khan, HM, Asif, T., Amjad, M., Soudagar, MEM, Shaukat,
1043 N., Fattah, IMR, Rahman, SMA, 2020. Massimizzare il rendimento

- 1044 e l'efficienza del motore utilizzando biodiesel ottimizzato da olio da cucina esausto. *Energies (Basel)* 13. <https://doi.org/10.3390/en13225941>
- 1045
- 1046 Ruhul, AM, Kalam, MA, Masjuki, HH, Fattah, IMR, Reham, SS, Rashed, MM, 2015.
- 1047 Stato dell'arte dei processi di produzione del biodiesel: una rassegna dei catalizzatori eterogenei.
- 1048 RSC Adv. <https://doi.org/10.1039/c5ra09862a>
- 1049 Selvaraj, R., Moorthy, IG, Kumar, RV, Sivasubramanian, V., 2019. Produzione di FAME da olio da cucina esausto
- 1050 mediante microonde: modellazione e ottimizzazione dei parametri di processo con approccio RSM e ANN.
- 1051 *Fuel* 237, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.147>
- 1052
- 1053 Sharma, A., Kodgire, P., Kachhwaha, SS, 2019. Produzione di biodiesel da olio di semi di cotone di scarto mediante
- 1054 transesterificazione assistita da microonde: ottimizzazione e modellazione cinetica. *Renewable and*
- 1055 *Sustainable Energy Reviews* 116. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109394>
- 1056
- 1057 Sheldon, RA, 2018. Indicatori di chimica verde e sostenibilità: passato, presente e futuro.
- 1058 *ACS Sustain Chem Eng* 6, 32–48. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03505>
- 1059 Singh, D., Sharma, D., Soni, SL, Sharma, S., Kumar Sharma, P., Jhalani, A., 2020. Una revisione delle materie prime, dei
- 1060 processi di produzione e della resa per diverse generazioni di biodiesel. *Fuel* 262, 116553. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553)
- 1061 [j.fuel.2019.116553](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553)
- 1062 Stoytcheva, M., Montero, G., 2011. Biodiesel - Materie prime e tecnologie di lavorazione.
- 1063 InTech, Janeza Trdine, Croazia.
- 1064 Suhara, A., Karyadi, Herawan, SG, Tirta, A., Idris, M., Roslan, MF, Putra, NR, Hananto, AL, Veza, I., 2024.
- 1065 Sostenibilità del biodiesel: revisione dei progressi e delle sfide del biodiesel come biocarburante sostenibile.
- 1066 *Tecnologie pulite* 6, 886–906. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol6030045>
- 1067
- 1068 Sun, S., Guo, J., Chen, X., 2021. Preparazione di biodiesel da olio di semi di *Abutilon theophrasti* Medic. utilizzando la lipasi
- 1069 liquida a basso costo Eversa® transform 2.0 come catalizzatore. *Ind Crops Prod* 169. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113643)
- 1070 [j.indcrop.2021.113643](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113643)
- 1071 Sun, S., Li, K., 2020. Produzione di biodiesel da olio di semi di albero della fenice catalizzata da liquido
- 1072 lipozima TL100L. *Renew Energy* 151, 152–160. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.006)
- 1073 [10.1016/j.renene.2019.11.006](https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.006)
- 1074 Tacias-Pascacio, VG, Torrestiana-Sánchez, B., Dal Magro, L., Virgen-Ortiz, JJ, Suárez-Ruiz, FJ, Rodrigues, RC,
- 1075 Fernandez-Lafuente, R., 2019. Confronto tra catalisi acida, basica ed enzimatica sulla produzione di
- 1076 biodiesel dopo l'ottimizzazione RSM. *Rinnovare l'energia* 135, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.107>
- 1077
- 1078 Tan, YH, Abdullah, MO, Nolasco Hipolito, C., 2016. Confronto della produzione di biodiesel tra catalizzatori di base
- 1079 omogenei ed eterogenei. *Applied Mechanics and Materials* 833, 71–77. [https://doi.org/10.4028/](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.833.71)
- 1080 [www.scientific.net/amm.833.71](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.833.71)
- 1081 Thirugnanasambandham, K., Shine, K., Aziz, HA, Gimenes, ML, 2017. Sintesi di biodiesel da olio esausto utilizzando
- 1082 una nuova tecnica a microonde: modellazione della superficie di risposta e ottimizzazione. *Energy*
- 1083 *Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 39, 636–642. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1196270)
- 1084 [10.1080/15567036.2016.1196270](https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1196270)
- 1085 Tubino, M., Junior, JGR, Bauerfeldt, GF, 2014. Sintesi di biodiesel con catalizzatori alcalini: un nuovo monitoraggio
- 1086 rifrattometrico e uno studio cinetico. *Fuel* 125, 164–172. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.096)
- 1087 [j.fuel.2014.01.096](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.096)
- 1088 Ugeoke, BI, Onoja Patrick, D., Kefas, HM, Onche, EO, 2007. Determinazione dell'ottimale
- 1089 Concentrazione del catalizzatore per ottenere la massima resa di biodiesel dalla noce di tigre (*Cyperus esculentus*)
- 1090 Olio.
- 1091 Verma, P., Sharma, MP, 2016. Revisione dei parametri di processo per la produzione di biodiesel da diverse materie
- 1092 prime. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054)
- 1093 [j.rser.2016.04.054](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054)
- 1094 Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., 2004. Produzione integrata di biodiesel: un confronto tra diversi sistemi di
- 1095 catalizzatori omogenei. *Bioresour Technol* 92, 297–305. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014)
- 1096 [j.biortech.2003.08.014](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014)
- 1097 Yatish, KV, Lalithamba, HS, Suresh, R., Arun, SB, Kumar, PV, 2016. Ottimizzazione di
- 1098 Produzione di biodiesel da olio di schiuma utilizzando la metodologia di superficie di risposta. Sicurezza del processo e

- 1099 Protezione ambientale 102, 667–672. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.026>
- 1100 Yıldıřzhan, ., Uludamar, E., alıřk, A., Dede, G., zcanlı, M., 2017. Proprietà del combustibile,
1101 Caratterizzazione delle prestazioni e delle emissioni dell'olio da cucina esausto (WCO) in un motore diesel
1102 a rapporto di compressione variabile (VCR). *European Mechanical Science* 1, 56–62.
- 1103 Zabala, S., Arzamendi, G., Reyero, I., Gandía, LM, 2014. Monitoraggio della reazione di metanolisi per la
1104 produzione di biodiesel mediante misurazioni offline e online dell'indice di rifrazione e della velocità del
1105 suono. *Fuel* 121, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.056>
- 1106 Zhang, Y., Li, Y., Sun, S., 2024a. Svelare l'innovazione: produzione ottimizzata di biodiesel dall'olio di semi
1107 emergente di *Acer truncatum* Bunge utilizzando un nuovo ed efficace catalizzatore a base di liquido ionico
1108 alcalino. *Chemical Engineering Journal* 487. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150603)
1109 [j.cej.2024.150603](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150603)
- 1110 Zhang, Y., Li, Z., Li, Y., Sun, S., 2024b. Preparazione di biodiesel da olio di cipero utilizzando una nuova procedura di
1111 transesterificazione catalitica con liquido ionico basico idrossi-funzionalizzato: ottimizzazione,
1112 cinetica e studi termodinamici. *Energy Convers Manag* 303. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118182)
1113 [j.enconman.2024.118182](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118182)
- 1114 Zhang, Y., Sun, S., 2023. Una rassegna sulla produzione di biodiesel utilizzando liquidi ionici basici come catalizzatori.
1115 Produzione di colture industriali. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117099>
- 1116 Zulqarnain, Ayoub, M., Yusoff, MHM, Nazir, MH, Zahid, I., Ameen, M., Sher, F.,
1117 Floresyona, D., Budi Nursanto, E., 2021. Una revisione completa sulle tecnologie di estrazione del petrolio e
1118 di produzione del biodiesel. *Sustainability (Svizzera)* 13, 1–28. [https://doi.org/10.3390/](https://doi.org/10.3390/su13020788)
1119 [su13020788](https://doi.org/10.3390/su13020788)
- 1120

27 oli da cucina, metodologia di superficie di risposta.

28

29 **1. Introduzione**

30 Lo standard ASTM (American Society for Testing and Materials) definisce il biodiesel come un apolare

31 miscela di esteri alchilici (solitamente esteri metilici degli acidi grassi, FAME) con lunghe catene di acidi grassi.

32 Negli ultimi decenni, il biodiesel ha attirato una notevole attenzione per la sua versatilità in

33 applicazioni come un materiale a cambiamento di fase (De Paola e Lopresto, 2021) e un solvente verde

34 (Knot he e Razon, 2017), nonché usi innovativi come plastificante e lubrificante. Tuttavia,

35 La sua applicazione più importante è come alternativa ecologica al gasolio convenzionale. Biodiesel

36 offre diversi vantaggi, tra cui la riduzione delle emissioni inquinanti e del particolato,

37 mitigazione degli impatti del riscaldamento globale, maggiore indipendenza energetica dei paesi e impatto positivo

38 effetti sull'agricoltura (De Paola et al., 2021a). Nonostante questi benefici, l'adozione diffusa

Il 39% del biodiesel è limitato dal suo alto prezzo di produzione, dalla bassa disponibilità di materie prime e dalle fluttuazioni del prezzo del petrolio.

40 prezzi e un sostegno politico incoerente (Suhara et al., 2024). Inoltre, la produzione di biodiesel da

41 fonti di rifiuti hanno attirato l'attenzione come alternativa sostenibile per evitare l'impatto ambientale

42 conseguenze della coltivazione dedicata di materie prime, come la deforestazione e la perdita di biodiversità,

43 spesso associato all'espansione delle piantagioni come l'olio di palma nelle regioni tropicali (Ali Ijaz Malik et

44 et al., 2024). Data la loro consolidata infrastruttura di raccolta ed elaborazione, ciò evidenzia l'

45 potenziale dei materiali di scarto come l'olio da cucina esausto (WCO) e i grassi animali come economicamente redditizi

46 materie prime.

47 L'olio può essere diluito, microemulsionato o convertito chimicamente da molte tecnologie da più

48 pirolisi e transesterificazione tradizionali a metodi meno convenzionali come la pirolisi reattiva

49 distillazione e condizioni supercritiche, microonde, ultrasuoni, membrana, plasma, ecc. Il

Nella Tabella 1 sono riassunti 50 vantaggi e svantaggi di ciascuna tecnica (Abbaszaadeh et al.,

512012 ; Babadi et al., 2022; Bashir et al., 2022; Singh et al., 2020; Zulqarnain et al., 2021).

52 Tabella 1. Vantaggi e svantaggi delle diverse tecniche di produzione del biodiesel

53 ridurre la viscosità dell'olio o produrre biodiesel.

Tecnologie di produzione	Vantaggi:	Svantaggi
Diluizione	Semplicità del processo.	Depositi di carbonio nel cilindro del motore, combustione inefficace.
Microemulsione	Semplicità del processo.	Carburante meno volatile e più stabile, con viscosità più elevata.
Pirolisi	Semplicità del processo e basse emissioni.	Elevati costi di installazione, elevato residuo carbonioso, minore purezza, requisiti di clinker ad alta temperatura.
Transesterificazione	Il biodiesel presenta caratteristiche paragonabili al gasolio di origine fossile e si presta facilmente alla produzione su scala industriale.	Bassa efficienza di conversione, non riutilizzabilità del catalizzatore.
distillazione catalitica	Semplice separazione dei prodotti.	L'utilizzo di solventi e la velocità di reazione dipendono dal recupero del catalizzatore.
Distillazione reattiva	La possibilità di lavorare materie prime con un elevato contenuto di acidi grassi liberi, la semplicità del processo, il minore fabbisogno di metanolo e la semplice separazione dei prodotti.	L'elevata richiesta di energia e la conversione del processo sono influenzate dall'efficienza del catalizzatore.
assistito da microonde transesterificazione	Elevate velocità di reazione, basse perdite di calore, alta resa, maggiore purezza del biodiesel e semplice separazione del prodotto.	La conversione del processo è fortemente influenzata dall'attività del catalizzatore ed è difficile da scalare a livello commerciale a causa del riscaldamento incontrollato.
Transesterificazione assistita da ultrasuoni	Elevate velocità e rese di reazione; riduzione del consumo energetico, della quantità di catalizzatore, dei costi di produzione, dei tempi di separazione, della temperatura di reazione e del rapporto alcol/olio.	Maggiore richiesta di catalizzatore, formazione di sapone, costi elevati, difficoltà di scalabilità.
Assistito dal plasma transesterificazione	Tempi di reazione molto brevi, indipendenza dal catalizzatore e assenza di saponi.	Difficile controllo del meccanismo di reazione. Costo elevato.
Transesterificazione assistita da elettrolisi	Basse temperature, tempi di reazione brevi e la presenza di acqua aumentano la resa. La presenza di acidi grassi liberi e acqua non crea problemi ed è economica.	Sensibilità a pH elevati. È necessario monitorare costantemente la conduttività dell'elettrolita.
Assistenza di particelle magnetiche transesterificazione	Non limitato dagli svantaggi della filtrazione, calore a bassa pressione, separazione efficiente	Agglomerazione di catalizzatori magnetici, rivestimento preliminare di catalizzatori organici.
Transesterificazione con fluidi supercritici	Elevata velocità di reazione, elevata efficienza di conversione, assenza di catalizzatori, nessun problema in presenza di acidi grassi liberi e acqua e nessun pretrattamento richiesto.	Sono necessari elevati livelli di energia, costi elevati, temperature elevate (250-400 °C) e alta pressione (40 MPa). Non è facile passare alla scala industriale.
Transesterificazione con liquidi ionici	Elevata stabilità chimica e termica, elevata attività catalitica, bassa o trascurabile pressione di vapore e infiammabilità, minore tossicità rispetto ai solventi organici, ampia gamma di applicazioni, liquidi a temperatura ambiente e possibile riciclabilità.	Costi di sintesi elevati, limitazioni nelle applicazioni su larga scala, non biodegradabilità, elevata viscosità e difficoltà di separazione.
Transesterificazione con solventi eutettici	Semplicità di preparazione, elevata purezza, basso costo, assenza di reattività con l'acqua e di tossicità, biodegradabilità.	Formazione di un'interfaccia liquido-liquido complessa, incertezza sulla stabilità dopo utilizzi prolungati e durante l'intero ciclo di vita del processo.
transesterificazione biocatalitica	Processo ecocompatibile, separazione semplificata del prodotto, riciclabilità dei biocatalizzatori, elevata qualità del prodotto.	Costo iniziale elevato, inibizione da parte del glicerolo, immobilizzazione complessa tecniche, tassi di reazione più bassi.

54 Diversi ricercatori hanno prestato maggiore attenzione alla transesterificazione per la produzione di biodiesel, come

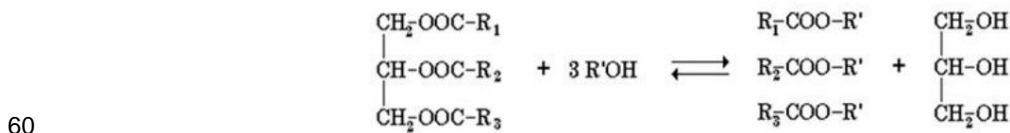
55 presenta diversi vantaggi, come l'impiego di varie materie prime, la produzione di biodiesel

56 con buone proprietà del carburante, riduzione della viscosità del carburante, miscibilità del biodiesel con qualsiasi

57 proporzione di combustibili fossili, rapporto costi-efficacia ed elevata efficienza di conversione (Dwivedi et al., 2022;

58 Mandari e Devarai, 2022). La transesterificazione è la conversione dei trigliceridi in biodiesel

59 utilizzando alcoli (tipicamente metanolo o etanolo), come mostrato nella Figura 1.



61 **Figura 1.** Transesterificazione dei trigliceridi con alcol per produrre biodiesel (miscela di esteri metilici
 62 o etilici) e glicerolo (R1, R2, R3: acidi grassi a catena lunga; R': gruppo carbonioso a catena corta).
 63

64 I catalizzatori svolgono un ruolo significativo nel processo di transesterificazione (Bohlouli e Mahdavian,

65 2021) e sono classificati come chimici (acidi o alcali) e biologici (enzimi) (Lopresto et al.,

66 2019, 2015). La selezione di qualsiasi catalizzatore dipende dalla qualità dell'olio, dalla quantità di contenuto di FFA in

67 olio, condizioni operative, attività del catalizzatore richiesta, costo e disponibilità (Mandari e Devarai,

68 2022). La transesterificazione catalitica chimica è adottata a livello industriale e comprende

69 catalisi omogenea o eterogenea (Okechukwu et al., 2022). Catalizzatori omogenei,

70 distinti in alcalini (come l'idrossido di potassio o di sodio) o acidi (principalmente solforico o

71 acido fosforico), sono comunemente usati nella produzione commerciale di biodiesel poiché possiedono

72 elevata attività catalitica (Dwivedi et al., 2022). Il meccanismo di reazione alcalina comprende

73 tre fasi distinte (fare riferimento alla Figura 2). La fase iniziale prevede un attacco da parte dell'anione alcolico

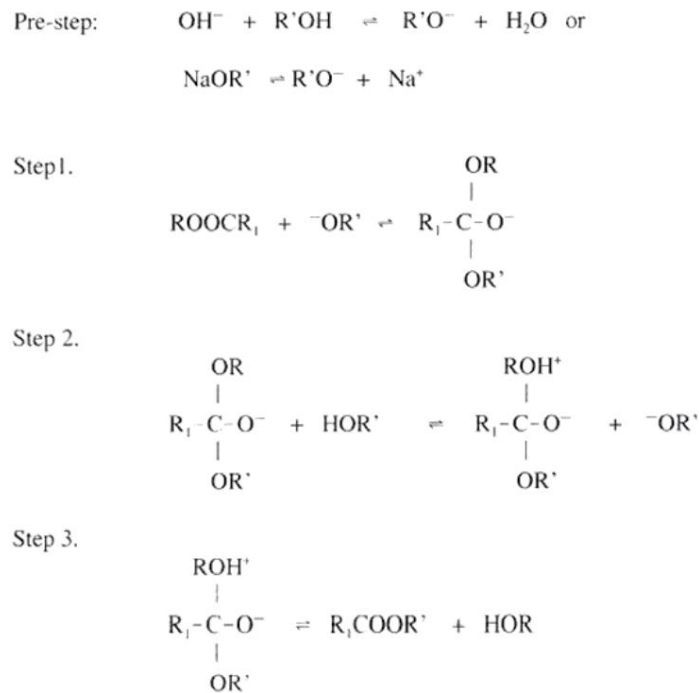
74 (ione alcossido) sull'atomo di carbonio carbonilico della molecola di trigliceride, formando un tetraedro

75 intermedio. Nella fase successiva, l'intermedio tetraedrico reagisce con un alcol, quindi

76 rigenerando l'anione dell'alcol. La terza e ultima fase prevede il riarrangiamento del

77 intermedio tetraedrico prodotto durante la seconda fase, che produce l'estere dell'acido grasso e

78 un digliceride.



79

80

Figura 2. Meccanismo di transesterificazione alcalina dei trigliceridi.

81 I catalizzatori alcalini sono generalmente utilizzati nella reazione grazie alla loro elevata disponibilità e al loro rapporto costo-efficacia.

82 e una corrosività inferiore rispetto agli acidi. Inoltre, richiedono condizioni operative moderate e il

83 La velocità della reazione catalizzata da basi è circa 4000 volte superiore a quella della catalisi acida, con il

84 la stessa quantità di catalizzatore utilizzata, motivo per cui è più utilizzato per applicazioni industriali. Tuttavia,

85 La catalisi alcalina ha limiti tecnologici legati alla sensibilità del processo ai reagenti

86 purezza e presenza di acqua nell'olio di avviamento, causando idrolisi indesiderata e

87 reazioni di saponificazione con conseguente minore resa di biodiesel e più difficili e costose

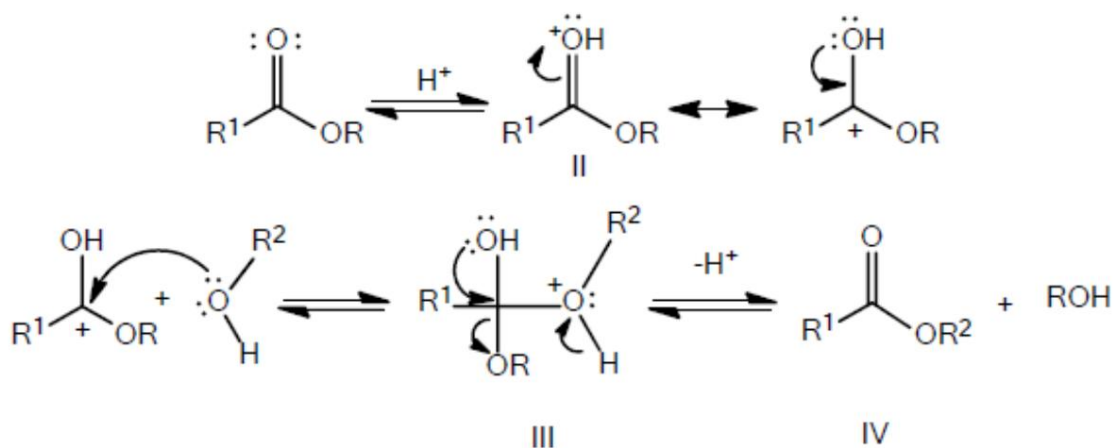
88 processo a valle (Lopresto et al., 2025; Marchetti et al., 2007).

89 La transesterificazione catalizzata da acido (Fig. 3) comporta la protonazione del gruppo carbonilico dell'estere,

90 formando il carbocatione (II). In seguito a un attacco nucleofilo da parte dell'alcol, questo produce il

91 intermedio tetraedrico (III), che elimina l'alcol per formare il nuovo estere (IV) e

92 rigenerare il catalizzatore H^+ (Pathak, 2015).



93

94

Figura 3. Meccanismo di transesterificazione acida dei trigliceridi.

95 A causa della bassa velocità di reazione, della temperatura più elevata (55–80 °C) e dell'elevato rapporto molare alcol/olio

Il rapporto 96 richiesto è di 30:1, la transesterificazione catalizzata da acido non ha ottenuto la stessa attenzione della

97 processo alcalino. Tra gli aspetti negativi, la corrosione di apparecchiature, valvole e tubi in

98 Il contatto con la miscela di reazione viene aggiunto, con conseguente richiesta di misure più costruttive.

99 Tuttavia, i catalizzatori acidi non danno luogo alla reazione di saponificazione indesiderata in presenza

100 di acidi grassi liberi (FFA) e acqua nell'olio di partenza. Pertanto, è consigliabile utilizzare la catalisi acida

101 con oli contenenti un alto contenuto di FFA, eventualmente in una fase di reazione preliminare (Lopresto,

102 2024). Sebbene la transesterificazione omogenea alcalina convenzionale porti rapidamente ad alti risultati

103 conversioni di trigliceridi a velocità di reazione elevate, la richiesta di energia è elevata per i post-trattamenti e

104 I processi di purificazione del prodotto e di recupero del catalizzatore sono complessi, come il raffreddamento acquoso,

105 acque reflue e perdita di catalizzatori (Tan et al., 2016). Tali problemi critici possono essere superati con

106 catalisi eterogenea, sia basica (zeoliti basiche, ossidi di metalli alcalino-terrosi, idrotalciti) che

107 acidi (ZrO₂, resine a scambio cationico, eteropoliacidi solidi, zeoliti). Hanno un'elevata attività,

108 elevata selettività, riutilizzabilità, facile separazione dai prodotti e proprietà di tolleranza all'acqua

109 (Ruhul et al., 2015). Inoltre, evitano la formazione di saponi durante la reazione e rendono il

110 catalizzatore facilmente recuperabile, ma con possibile lisciviazione dei siti attivi del mezzo durante il

111 contaminazione della reazione e del prodotto, disattivazione del catalizzatore, limitazione del trasferimento di massa, rese inferiori

112 a tempi di reazione e temperature più elevati, bassa scalabilità e costi totali elevati (Gupta e Pal

113 Singh, 2023; Mukhtar et al., 2022; Stoytcheva e Montero, 2011).

114 Al fine di ridurre il costo del prodotto biodiesel, sono state sviluppate nuove materie prime e catalizzatori petroliferi.

115 sono stati sviluppati come liquidi ionici di base (Zhang et al., 2024a, 2024b; Zhang e Sun, 2023)

116 e lipasi liquide a basso costo (Sun et al., 2021; Sun e Li, 2020). Inoltre, il passaggio da

117 tecnologia attuale basata sulla catalisi alcalina omogenea a un nuovo approccio basato su

118 catalizzatori eterogenei rappresentano una sfida fondamentale per la produzione di biodiesel a basso costo (Farouk

119 et al., 2024). Tuttavia, non è ancora maturo per l'applicazione commerciale ed è tuttora in fase di sviluppo.

120 Pertanto, la transesterificazione alcalina omogenea è la tecnica più comunemente impiegata

121 nella produzione industriale di biodiesel da WCO, una materia prima economicamente redditizia derivata da

122 residui domestici, di ristoranti e di trasformazione alimentare (Lopresto et al., 2024). Tre catalizzatori sono

123 solitamente utilizzati per la transesterificazione catalizzata da alcali: idrossido di sodio (NaOH), potassio

124 idrossido (KOH) e metossido di sodio (CH₃ONa). La maggior parte degli studi mostra che il migliore

125 proprietà del biodiesel sono state ottenute utilizzando KOH come catalizzatore (Darnoko e Cheryan, 2000;

126 Dorado et al., 2004; Encinar et al., 2005; Karmee e Chadha, 2005; Meher et al., 2006; Ugheoke

127 et al., 2007). Inoltre, alcuni studi mostrano i migliori risultati come combustibile utilizzando NaOH (Felizardo et al.,

128 del 2006; Foon Cheng e Hock Chuah, 2004; Oliveira et al., 2005; Vicente et al., 2004). In un altro

129 studio, hanno mostrato tendenze simili nella conversione dei trigliceridi in esteri, raggiungendo un valore simile

130 di contenuto di estere nel prodotto. Tuttavia, la quantità di NaOH utilizzata era inferiore a quella di KOH

131 e CH₃ONa per la stessa massa di materia prima olio. Tuttavia, dopo la reazione e il prodotto

132 separazione, la miscela di prodotto è stata separata in due strati liquidi per KOH. Al contrario, un

133 miscela di glicerolo e sapone allo stato solido è stata formata per NaOH e CH₃ONa. Poiché il più basso

134 fase solida non poteva fluire direttamente dal fondo dell'unità di separazione, utilizzando KOH come

Il catalizzatore 135 è indubbiamente più conveniente e semplice poiché lo strato di glicerolo in liquido

Lo stato 136 può essere rimosso facilmente facendo defluire direttamente dal fondo dell'unità di separazione. Per

137 per questo motivo, il KOH è comunemente usato per produrre biodiesel utilizzando olio da cucina esausto (Leung e
138 Guo, 2006).

139 In primo luogo, questo studio mira a ottimizzare le condizioni operative per la conversione dell'olio vegetale esausto domestico in

140 biodiesel utilizzando la metodologia di superficie di risposta (RSM) applicata a un disegno composito centrale

Piano sperimentale basato su 141 (CCD). Ottimizzazione dei parametri che influenzano la transesterificazione

Il processo 142 è fondamentale per migliorare l'efficienza della produzione di biodiesel. RSM fornisce la statistica

143 quadro di riferimento per l'analisi dei dati sperimentali raccolti utilizzando progetti come il CCD, generando un

144 modello di superficie di risposta. Questa relazione matematica descrive come le variabili di input influenzano

145 la variabile di risposta. Il CCD combina punti fattoriali e assiali, consentendo un'esplorazione efficiente

146 del metodo RSM con un minor numero di prove sperimentali e contribuendo a stimare la non linearità della dipendenza

147 variabili, massimizzando le informazioni dai risultati sperimentali. Utilizzando un minor numero di esecuzioni, il CCD aiuta

148 ridurre il costo complessivo e il tempo associato alla sperimentazione. La combinazione di CCD e

149 RSM consente di identificare le condizioni ottimali, portando a un miglioramento del processo o del prodotto

150 risultati. Insieme, riducono al minimo i tempi e i costi di sperimentazione, migliorano il processo

151 comprensione e consentono la previsione delle risposte. Sebbene l'ottimizzazione del biodiesel

La produzione di 152 da WCO è stata ampiamente studiata, i risultati riportati variano significativamente a causa

153 a causa dell'eterogeneità delle materie prime, come riassunto nella Tabella 2.

154

155 **Tabella 2.** Ottimizzazione della transesterificazione alcalina omogenea in batch da olio vegetale esausto mediante RSM dal 2014.

Sinonimo	Temperatura [°C]	Conversione dell'alcol in olio	Quantità di catalizzatore	Intensità di	Tempo di reazione	Resa del biodiesel	Rif.
		rapporto molare	[% peso]	miscelazione [rpm]	[min]	[%]	
metanolo	24.44	6.52:1	0,78 (NaOH)	499,67	19,99	100	(Bobadilla et al., 2017)
	40	6:1 (v/v)	2 (NaOH)	-	180	95,71	(Adekoya et al., 2015)
	40	9:1	1 (NaOH)	300	90	83,6	(García-Moreno et al., 2014)
	52.7	7,54:1	0,875 (KOH)	266	70.2	99	(El-Gendy et al., 2015)
	55	8:1	0,6 (KOH)	-	80	92,43	(Jeyakumar et al., 2019)
	55	60 (% vol)	0,5 (KOH)	1000	90	93,3	(Milano et al., 2018b)
	57,50	8,5:1	0,25 (KOH)	600	180	93	(Razzaq et al., 2020)
	60	5:1	0,75 (KOH)	-	80	92	(Dubey et al., 2020)
	60	7.2:1	1,27 (KOH)	300	60	83,94	(Tacias-Pascacio et al., 2019)
	60-62	9.51-10.67:1	0,86-1,24 (KOH)	400	70-80	97,7-98,5	(Ayoola et al., 2016)
	62	4,5:1	1,2 (KOH)	600	75	93	(Yatish et al., 2016)
	62,75	6,05:1	0,77 (KOH)	-	72,63	93.124	(Özgür, 2021)
	65	3:1	0,55 (KOH)	-	45	95,28	(Gumahin et al., 2019)
	65	7,5:1	1,4 (KOH)	500	60	99,38	(Hamze et al., 2015)
	65	9:1	0,72 (NaOH)	-	45	92,05	(Atapour et al., 2014)
	65	15:1	5 (KOH)	700	150	95,40	(Ahmad et al., 2023)
	65	0,15:1 (v/v)	0,75 (NaOH) (%p/v) 800-900	1,13 (NaOH)	90	97	(Kiran e Hebbar, 2021)
	73,8	6,58:1	824,45	0,774 (KOH)	74.02	95,92	(Najafi et al., 2018)
	Metanolo	-	59,6 (% v/v)		600	7.15	97,65
(con l'ausilio di microonde)	-	10:1	1,05 (KOH)	350	3	94	(Bajwa et al., 2024)
	50	7:1	0,65 (KOH)	8 s acceso/22 s spento (durata dell'impulso)	9.6	96,55	(Sharma et al., 2019)
	75	6:1	1 (KOH)	600	1	93	(Selvaraj et al., 2019)
Metanolo (+ nuovo solvente)	36,83	4:1	0,5 (KOH)	1000	10	94,83	(Bhonsle et al., 2022)
metanolo	50	6:1	0,5 (KOH)	-	10	98	(Oza et al., 2021a, 2021b)
(con l'ausilio di ultrasuoni)							
metanolo	40	6:1	2 (KOH)	7 secondi acceso/1 secondo spento (tempo di pulsazione)	-	98,5	(Bai et al., 2022)
(con l'ausilio di ultrasuoni + co-solvente)							

metanolo (cavitazione idrodinamica)	55	12:1	14 (KOH) [g]	-	42,5	100	(Halwe et al., 2021)
Etanolo	60	6:1	1 (etossido di sodio)	600	180	96,5 (%FAEE nel biodiesel) 89,75	(Ortega et al., 2021)
	60	12,9:1	1,62 (KOH)	200	60	95,53	(Danane et al., 2022)
	64,96	7,005:1	1,25 (NaOH)	592.18	88.02		(Najafi et al., 2018)
Etanolo	70	-	1 (KOH)	-	200 s	97	(Thirugnanasambandham et al., 2017)
(con l'ausilio del forno a microonde)							

157 In letteratura, tempo di reazione, tipo di alcol, rapporto molare alcol-olio, temperatura di reazione, catalizzatore
158 quantità e intensità di miscelazione sono state generalmente ottimizzate mediante RSM per ottenere il massimo biodiesel
159 di resa da WCO. Tuttavia, la resa più elevata non garantisce il processo più ecologico. Infatti,
160 per garantire la sostenibilità di un processo o di un prodotto e promuovere la transizione da un modello lineare
161 economia per passare a un'economia circolare, diventa essenziale utilizzare i principi della cosiddetta economia verde
162 chimica e ingegneria verde, che sono state stabilite negli ultimi decenni (Mulvihill et
163 et al., 2011). Pertanto, è necessario adottare un approccio di ottimizzazione più completo che coinvolga le tecnologie verdi.
164 principi di chimica sono necessari, considerando i reagenti consumati, i solventi non recuperati e
165 consumo energetico. Nonostante ciò, è stata prestata pochissima attenzione a una visione più ampia del
166 processo, che considera la resa del biodiesel, gli aspetti energetici e la sostenibilità ambientale
167 (De et al., 2019; Outili et al., 2020; Patle et al., 2014). Pertanto, abbiamo scelto un approccio multi-obiettivo
168 approccio per studiare la transesterificazione catalizzata da alcali da WCO. L'effetto del
169 temperatura, il rapporto molare metanolo-olio, la quantità di catalizzatore e l'agitazione sul WCO
È stata studiata la transesterificazione 170. Sono stati analizzati i rendimenti, il consumo energetico e le metriche verdi.
171 ottenuti sperimentalmente, e modelli quadratici hanno correlato ciascuna risposta studiata ai quattro fattori.
172 La significatività dei fattori e dei modelli è stata determinata mediante analisi della varianza (ANOVA)
173 con il software Minitab 18. Infine, le condizioni operative sono state analizzate mediante RSM e
174 L'ottimizzazione multi-obiettivo è stata confrontata con l'ottimizzazione a obiettivo singolo.

175 **2. Sperimentale**

176 **2.1 Prodotti chimici**

177 Honeywell ha fornito acetone (>99,8%), acetonitrile (>99,9%), dietiletere (99,8%), etanolo
178 (>98%) e metanolo (99,8%). VWR Chemicals ha fornito idrossido di sodio (99,2%) e
179 idrossido di potassio (85,5%) e Fluka Chemika ha fornito fenoltaleina (>99%).

180 **2.2 Oli da cucina esausti**

181 WCO è una materia prima molto eterogenea con varie proprietà a seconda del tipo di vergine

182 olio e procedura di frittura. L'olio esausto utilizzato in questo esperimento era olio di scarto proveniente dalla cottura domestica.

183 operazioni con una miscela di olio d'oliva, olio di semi di girasole e olio di arachidi, utilizzate per friggere una o due volte

184 due volte. In primo luogo, i residui solidi degli alimenti nell'olio di frittura sono stati rimossi mediante una prima filtrazione grossolana con un

185 filtro di cottura in acciaio e una successiva filtrazione sottovuoto. Quindi, l'acidità e l'umidità sono state

186 misurate tramite titolazione. Nello specifico, il contenuto di FFA è stato determinato tramite titolazione acido-base

187 secondo EN 14104 (Özbay et al., 2008), con una soluzione titolante di NaOH 0,01 M, un 50:50

188 soluzione in volume di dietilene ed etanolo (a cui viene aggiunto olio) e fenolftaleina come

189 un indicatore. In dettaglio, sono stati solubilizzati 2 g di olio e 1 g di fenolftaleina per 100 ml di solvente,

190 e la soluzione titolante è stata aggiunta fino al punto di viraggio con la comparsa di un colore rosa.

191 Acidità (A), la quantità di idrossido di sodio che neutralizza gli acidi grassi contenuti in un grammo

192 del campione, è stato ottenuto tramite l'equazione 1 o 2.

$$193 \quad A (\%) = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{WOA}}}{1000 \cdot m_{\text{sample}}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$194 \quad UN \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g campione}} \right) = \frac{C_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{WKOH}}}{m_{\text{sample}}} \quad (2)$$

195 dove C [mmol/mL] era la concentrazione di NaOH o KOH nella soluzione titolante, V [mL] era

196 il volume della soluzione titolante sommato al punto di cambiamento di colore, MWOA era il

197 peso molecolare [mg/mmol] dell'acido oleico (OA) utilizzato come riferimento, MWKOH era il peso molecolare

198 peso [mg/mmol] di idrossido di potassio (KOH) pari a 56,1 e m [g] era la massa del

199 campioni di olio utilizzati per la titolazione.

200 La presenza di acqua è stata misurata mediante titolazione coulometrica nel sistema MKC-501 Karl Fischer

201 Titolatore di umidità (coulometrico) della Kyoto Electronics (KEM). Dopo una pre-titolazione (iniezione

202 5 mL di catolita nella buretta interna e 150 mL di anolita nella cella di titolazione), un campione

203 di olio vengono iniettati nella cella di titolazione. Quindi, inizia l'elettrolisi e viene effettuata la titolazione. In

204 la titolazione di Karl Fischer, lo iodio viene generato dall'elettrolisi di uno ioduro contenuto nel

205 ml di solvente vengono caricati nella cella di titolazione, alla quale viene aggiunto il campione da analizzare dopo la pesatura.

206 Il processo elettrolitico e la successiva misurazione quantitativa dello iodio generato

207 stechiometricamente in funzione del contenuto di acqua nel campione, sono resi possibili da un

208 cella elettrolitica e un doppio elettrodo di Pt. Infine, l'umidità rilevata e l'acqua titolata

Vengono visualizzati 209 importi.

210 La composizione degli acidi grassi dell'olio di cocco integrale determina le caratteristiche degli oli e, pertanto,

211 del biodiesel ottenuto. Gli acidi grassi dei gliceridi presenti nell'olio sono stati convertiti in

212 i rispettivi esteri metilici mediante esterificazione. Un gascromatografo Clarus 500 (GC) con il

213 N9316354 Colonna capillare Elite-FFAP (30 m x 0,32 mm ID x 0,25 µm) di PerkinElmer

Il metodo 214 è stato utilizzato per valutare il contenuto di esteri e metil esteri degli acidi grassi secondo la norma UNI EN.

215 14103 metodo. Il peso molecolare medio dell'olio (M_{Woil}) è stato calcolato secondo il

Analisi di 216 acidi grassi mediante l'equazione 3 (Atapour et al., 2014):

$$217 \quad M_{Woil} = 3 \sum (MW_i \cdot x_i) \quad (3)$$

218 dove MW_i e x_i rappresentano rispettivamente il peso molecolare e la frazione di massa dell'*i*-esimo acido grasso.

219 **2.3 Piano sperimentale**

220 Sulla base della letteratura (De Paola et al., 2021a; Issariyakul e Dalai, 2012; Pisarello et al., 2018),

Sono stati scelti 221 quattro parametri operativi da variare per valutare l'effetto sulla resa del biodiesel, sull'energia

222 consumo e sostenibilità del processo. Le quattro variabili indipendenti erano il rapporto molare metanolo/olio.

223 rapporto M/O (3; 6; 9), contenuto di KOH (1%; 1,5%; 2%), temperatura T (45 °C; 50 °C; 55 °C) e

224 agitazione S (350 giri/min; 400 giri/min; 450 giri/min). È stato sviluppato un piano sperimentale (Tabella 3).

225 basato su un progetto composito centrale (CCD) tramite il software Minitab 18.

226 **Tabella 3.** È stato sviluppato un piano sperimentale utilizzando il software Minitab®.

Ordine di esecuzione	M/O	%KOH	T (°C)	S (giri/min)
	9	2	55	450
1	9		55	450
2,3	6	1, 1,5	50	400
4	9	1	55	350
5	3	1	55	450
6	9	1	45	450
7	3		45	350
8	9	1,1	45	350

9	9	2	45	450
10	3	2	45	350
11	3	2	55	350
12	3	2	45	450
13	3		45	450
14	3	1.1	55	350
15	9	2	45	350
16	3	2	55	450
17	6	1.5	50	400
18	9	2	55	350
19	6	1.5	45	400
20	6	1.5	50	350
21	6	1.5	50	400
22	6	1.5	50	400
23	6	1.5	50	450
24	6	2	50	400
25	3	1.5	50	400
26	6	1.5	55	400
27	6		50	400
28	9	1.1.5	50	400

227 **2.4 Reazione**

228 Le prove di reazione sono state eseguite in modalità batch in un sistema costituito da un riscaldamento magnetico

229 piastra, un pallone di vetro a tre colli con fondo tondo e una colonna di condensazione collegata a un

230 Bagno termostatico Crioterm impostato a una temperatura dell'acqua di raffreddamento di 20 °C per l'azione refrigerante di

231 il condensatore in un circuito chiuso. Il pallone fungeva da reattore ed era dotato di tre colli:

232 un collo laterale era destinato all'inserimento di una termocoppia per misurare la temperatura; il

233 Un altro collo laterale è stato utilizzato per l'inserimento dei reagenti e il prelievo del campione della miscela di reazione

234 da analizzare; il terzo, infine, era quello superiore, utilizzato per il collegamento con una bolla a sei componenti.

235 condensatore per il recupero del metanolo evaporato durante la reazione, che è stato poi

236 condensato e fatto ricadere nella miscela di reazione (Fig. 4). L'agitazione è stata garantita

237 da un magnete messo in rotazione dall'azione magnetica della piastra riscaldante su cui era la fiaschetta

238 posti disponibili.



239

240

Figura 4. Sistema di reazione in batch.

241 L'olio è stato preriscaldato all'interno del pallone fino al raggiungimento della temperatura di reazione. Secondo

242 Tabella 3, i valori di velocità di agitazione (350-450 giri/min) e temperatura (45-55 °C) variavano in ogni prova.

243 Quindi, è stata aggiunta la soluzione formata da metanolo e idrossido di potassio, precedentemente preparata.

244 all'olio. Ogni test di reazione è stato condotto per 90 minuti. Campioni della miscela di reazione sono stati

245 prelevati a tempi prestabiliti e conservati nel congelatore a -20 °C fino all'analisi. Le concentrazioni di

246 trigliceridi ed esteri nella miscela di reazione sono stati analizzati mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni

247 Cromatografia (HPLC), modello Jasco 4000, colonna Adsorbosphere HS C18 (Alltech, 250 mm

248 x 4,6 mm x 5 µm), fase mobile acetone/acetonitrile 70:30 v/v, flusso 1 mL/min, anello di iniezione 20

249 µL, modalità pompa Gradiente di pressione singolo, rivelatore RI, tempo di analisi 40 min. Questo è un comune

250 metodo per la separazione di esteri, monogliceridi, digliceridi e trigliceridi, che hanno

251 tempi di ritenzione differenti. I cromatogrammi sono stati ~~studiati e analizzati~~ utilizzando ChromNav 2.0

252 software, e sono stati identificati i picchi di esteri, monogliceridi, digliceridi e trigliceridi

253 utilizzando rispettivamente oleato di metile, monooleina, dioleina e trioleina come standard.

254

2.5 Separazione del prodotto e lavaggio del biodiesel

255 Dopo la reazione, ogni miscela di reazione è stata trasferita per 24 ore in un imbuto separatore per
 256 separano gli esteri e il glicerolo in due strati distinti a causa delle loro diverse densità. Dopo il
 257 separazione, sono state misurate le masse delle fasi di biodiesel e glicerolo. Quindi, biodiesel grezzo
 Il campione 258 è stato lavato ripetutamente con acqua distillata al 30% v/v. Questo passaggio è stato cruciale per rimuovere l'eccesso.
 259 glicerolo, metanolo o idrossido di potassio. Il lavaggio iniziale ha reso l'acqua torbida; quindi,
 260 è stato lasciato decantare per un'ora ed è stato centrifugato a 4000 giri al minuto per 10 minuti. Il lavato
 261 biodiesel è stato quindi estratto dalla miscela biodiesel-acqua. Il processo di lavaggio è stato
 262 ripetuto fino a quando l'acqua non è diventata limpida. Il biodiesel puro è stato estratto e conservato in un contenitore conico
 263 fiaschette.

264 La resa del biodiesel grezzo è definita nell'equazione 4 (Kerras et al., 2018):

$$265 \quad \text{Biodiesel grezzo } Y = \frac{\text{massa di biodiesel grezzo (g)}}{\text{massa dell'olio (g)}} \quad (4)$$

266 dove "massa di biodiesel grezzo" è la massa della fase estere dopo la separazione dal
 267 fase glicerolo; "massa di olio" è la massa di olio utilizzata come reagente.

268 La resa di esteri dopo 90 minuti considera la percentuale in massa di esteri nel biodiesel grezzo
 269 sulla base delle analisi HPLC (Equazione 5).

$$270 \quad \text{Ieri} = \text{Biodiesel grezzo } Y \quad \ddot{y} \% \text{esteriHPLC}/100 \quad (5)$$

271 dove il biodiesel grezzo Y è definito nell'equazione 4.

272 **2.6 Analisi del biodiesel grezzo**

273 Si è scoperto che l'andamento dell'indice di rifrazione della miscela di reazione è correlato all'olio
 274 conversione in biodiesel (Zabala et al., 2014). Questa analisi, effettuata sul biodiesel dopo la sua
 275 separazione dal glicerolo mediante un rifrattometro digitale portatile (Hanna Instruments), consente la
 276 monitoraggio online del progresso della reazione e acquisizione dei dati in un modo relativamente semplice e affidabile,
 277 e in modo economicamente vantaggioso (Tubino et al., 2014).
 278 Inoltre, il biodiesel grezzo è stato analizzato utilizzando lo strumento Turbiscan® per 15 minuti a 25

279 °C, con scansioni ogni minuto per valutare la sua stabilità e i possibili fenomeni di separazione di fase
280 e destabilizzazione. Turbiscan® si basa sulla diffusione multipla della luce e viene utilizzato per rilevare fino a 200
281 volte più rapidamente dei fenomeni di destabilizzazione dell'occhio umano, come la sedimentazione,
282 coalescenza, flocculazione e cremazione, fornendo indicazioni sulla stabilità della soluzione
283 analizzati (De Paola et al., 2021b, 2016; Maria Gabriela De Paola et al., 2017; MG De Paola et
284 et al., 2017). I grafici mostrano le tendenze della retrodiffusione e della trasmissione nell'ordinata e della cella
285 altezza in ascissa. Il primo profilo è visualizzato in blu e l'ultimo in rosso. I grafici sono
286 solitamente in modalità di riferimento, quindi il primo profilo viene sottratto da tutti gli altri profili per ottimizzare
287 varianti.

288 Infine, il biodiesel è stato caratterizzato come segue. La presenza di acqua è stata misurata tramite MKC-
289 501 Titolatore di umidità Karl Fischer (coulometrico) della Kyoto Electronics (KEM). Lo iodio
Il valore 290 (IV) è la massa di iodio assorbita dal campione nelle condizioni specificate in
291 norma internazionale EN 14111. Il valore di iodio del biodiesel è stato valutato sciogliendo un
292 campione di biodiesel nel solvente (50:50 in peso di cicloesano e acido acetico) e aggiungendo il
293 Reagente Wijs contenente monoclorurato di iodio in acido acetico. Dopo un certo periodo, una soluzione
294 di ioduro di potassio e acqua sono stati aggiunti, procedendo con la titolazione dello iodio rilasciato
295 con una soluzione di tiosolfato di sodio fino alla comparsa della colorazione blu nella soluzione titolata.

296 L'impatto dello zolfo e del fosforo sull'integrità del motore e sulla durata del catalizzatore è cruciale per la nostra ricerca.
297 Abbiamo misurato questo utilizzando lo spettrometro ad emissione ottica Optima 7000 DV (PerkinElmer),
298 equipaggiato con un refrigeratore Polyscience NO772035 e un compressore FIAC EwispireVS204, per
299 forniscono spunti preziosi per il settore delle energie rinnovabili. Il punto di intasamento del filtro freddo (CFPP)
300 funge da indice cruciale, indicando la temperatura alla quale un filtro di prova standard inizia a intasarsi
301 a causa della formazione di un gel o di un cristallo in condizioni di prova specificate. Questa misurazione,
302 determinato con apparecchiature dedicate (New Lab 200), è un fattore chiave nella valutazione del biodiesel
Qualità 303. Gli esteri e i metil esteri degli acidi grassi sono stati misurati secondo il metodo UNI EN 14103.

304 dal gascromatografo Clarus 500 (GC) con la colonna capillare Elite-FFAP N9316354 (30 m
305 x 0,32 mm ID x 0,25 µm) di PerkinElmer.

306 **2.7 Misurazione del consumo energetico**

307 Nell'ambito del nostro studio completo, abbiamo misurato il consumo energetico del sistema di reazione.

308 La piastra riscaldante magnetica e il sistema di raffreddamento erano collegati a un misuratore di potenza (marcato

309 Maxcio, modello PM01, potenza massima 3680 W) per valutare l'energia assorbita dalla reazione

Sistema 310, registrato a intervalli di 15 minuti. Questi dati sono stati cruciali per determinare l'energia

311 intensità (EI) e l'energia consumata dopo 90 minuti per massa del prodotto desiderato,

312 biodiesel (Equazione 6) (Calvo-Flores, 2009).

$$313 \quad EI \text{ [MJ/kg]} = \frac{\text{energia totale}}{\text{massa del prodotto desiderato}} \quad (6)$$

314 **2.8 Valutazione delle metriche ambientali**

315 La chimica verde è la progettazione di prodotti e processi chimici che riducono o eliminano

316 uso e generazione di sostanze pericolose durante tutto il loro ciclo di vita (progettazione, fabbricazione, utilizzo,

317 e fine vita) secondo 12 principi (Anastas e Warner, 1998). Per applicare e valutare

318 questi principi oggettivamente, diversi parametri cruciali – noti come metriche verdi – sono stati

319 definito per determinare la sostenibilità della produzione di biodiesel e l'impatto ambientale e valutare

320 la soluzione migliore tra le alternative. In questo lavoro sono state valutate sei metriche basate sulla massa verde:

321 fattore ambientale (fattore E, Eq. 7), economia atomica (AE, Eq. 8), efficienza atomica (AEff, Eq.

322 9), intensità di massa del processo (PMI, Eq. 10), produttività di massa del processo (PMP, Eq. 11), massa di reazione

323 efficienza (RME, Eq. 12), fattore stechiometrico (FSt, Eq. 13) (Calvo-Flores, 2009; Dicks e

324 Hent, 2015; Lapkin e Constable, 2009; Sheldon, 2018).

$$325 \quad \text{Fattore E} = \frac{\dot{y}_{\text{mwaste}}}{\text{prodotto desiderato}} \quad (7)$$

$$326 \quad AE = \frac{\text{prodotto desiderato} \cdot MW_{\text{prodotto desiderato}}}{\dot{y}_{\text{n reagenti}} \cdot MW_{\text{reagenti}}} \quad (8)$$

$$327 \quad AE_{\text{eff}} = AE \cdot Y_{\text{reazione}} \quad (9)$$

$$328 \quad PMI = \frac{\dot{y}_{\text{reagenti}}}{m_{\text{prodotto desiderato}}} = \text{fattore E} + 1 \quad (10)$$

$$329 \quad PMP = \frac{1}{PMI} \cdot 100 \quad (11)$$

$$330 \quad RME = \frac{\text{prodotto desiderato}}{\dot{y}_{\text{m reagenti}}} = \frac{1}{1 + E \text{ fattore}} \quad (12)$$

$$331 \quad FSt = 1 + \frac{\dot{y}_{\text{reagenti in eccesso}}}{\dot{y}_{\text{reagenti stechiometrici}}} \quad (13)$$

332 Nel nostro caso, il prodotto desiderato è il biodiesel. I rifiuti comprendono sottoprodotti (glicerolo) e

333 reagenti non reagiti, olio e metanolo. Il reagente in eccesso è il metanolo.

334 Tutte le metriche verdi sono normalizzate per avere un valore compreso tra 0 e 1, corrispondente al peggiore

335 e situazioni ideali. Il fattore E è l'unico parametro per cui la situazione ottimale è 0 e

336 la situazione peggiore è 1. Pertanto, per unificare l'impatto di tutti i parametri utilizzati, un nuovo

Il fattore ambientale 337 è definito complementando 1 come nell'equazione 14 (Naveenkumar e

338 Baskar, 2021).

$$E \quad 339 \quad \dot{y} = 1 \cdot \dot{y} \text{ fattore E} \quad (14)$$

340 Inoltre, il fattore stechiometrico è 1 quando i reagenti sono in proporzioni stechiometriche;

341 altrimenti, è maggiore di 1. Un nuovo fattore stechiometrico è definito come

$$342 \quad FSt = \frac{1}{FSt} \quad (15)$$

343 Il bilancio della chimica verde stima la "verdezza" della reazione, che è il valore medio di quattro

344 parametri verdi normalizzati (E', AEff, PMP, FSt'). Il valore migliore è vicino a 1 (o 100%).

345 Una rappresentazione grafica dei risultati in un grafico radar Excel ha evidenziato la reazione verde

346 caratteri.

347 **2.9 Analisi statistica**

348 L'analisi statistica è stata eseguita utilizzando il software Minitab 18.

349 L'analisi della varianza a una via (ANOVA) è stata eseguita con un livello di significatività da 0,05 a

350 valutare quali parametri e combinazioni di questi influenzano maggiormente ciascuna risposta (resa della reazione,

351 consumo energetico, bilancio della chimica verde). Un modello quadratico completo (Equazione 16) è stato

352 generati impostando i seguenti parametri: fattori = 4, repliche = 1, $\bar{y} = 1$, punti cubo =

353 16, punti centrali nel cubo = 2; punti assiali = 8, punti centrali nell'assiale = 2 ("Tutte le statistiche per Crea

354 Progettazione della superficie di risposta (composito centrale)," 2023). Ha correlato ogni risposta studiata con

355 i quattro fattori come segue:

$$356 \quad R = a_0 + \sum_{i=1}^4 a_i X_i + \sum_{i=1}^4 a_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j=1}^4 a_{ij} X_i X_j \quad (16)$$

357 dove R è la risposta, a_0 è il termine di intercetta, a_i sono i coefficienti lineari, a_{ii} sono i coefficienti quadratici

358 coefficienti, a_{ij} sono i coefficienti di interazione, X_1 è M/O, X_2 è %KOH, X_3 è T e X_4 è S.

359 Una probabilità (test p) [50] ha confermato la condizione significativa con un grafico di Pareto, insieme a

360 un test di Fisher (test F) che valuta la significatività del modello e dei suoi fattori nell'ANOVA. Il

361 Il diagramma di Pareto degli effetti standardizzati consente di identificare i più significativi dal punto di vista statistico

362 fattori e la loro combinazione con ogni risposta. La linea rossa indica quali effetti sono

363 statisticamente significativi.

364 I valori del test p, del test F, dei gradi di libertà totali (DF), della somma dei quadrati aggiustata (Adj SS) e

Il software Minitab 18 ha fornito 365 valori medi dei quadrati aggiustati (Adj MS).

366 Quindi, i grafici dei residui confermano la validità dei test sperimentali, come descritto di seguito. *Normale*

367 *Il grafico di probabilità* identifica le deviazioni dalla normalità e qualsiasi anomalia nei valori dal

368 test sperimentali. *Versus Fits* mostra un'analisi dei residui, vale a dire la differenza tra i

369 valore ottenuto dai valori sperimentali e la stima tramite un'analisi di regressione.

370 L'*istogramma* è il diagramma dei valori residui *rispetto* alla frequenza e valuta se il

371 la varianza segue la distribuzione normale. *Versus Order* presenta i valori dei residui su

372 ordinate e l'ordine in cui i dati sono stati raccolti sulle ascisse.

373 Inoltre, i fattori o le combinazioni di essi che influenzano maggiormente il processo e il loro ottimale

Sono stati ottenuti 374 valori tramite RSM (Myers et al., 2016) e diagrammi di contorno, bidimensionali

375 diagrammi in cui colori diversi indicano la risposta a fattori diversi.

376 Infine, è stata eseguita un'ottimizzazione multi-obiettivo considerando gli effetti della temperatura,

Rapporto molare alcol/olio di 377 , agitazione e quantità di catalizzatore sulla resa del biodiesel, chimica verde

378 equilibrio e consumo energetico.

379 **3. Risultati e discussione**

380 **3.1 Oli da cucina esausti**

381 La transesterificazione alcalina omogenea è generalmente raccomandata per l'olio di cocco con acidi grassi liberi

382 contenuto inferiore allo 0,5% in condizioni anidre. In base al basso contenuto di acidi grassi liberi misurato

383 del WCO (<0,5%) e non è stata rilevata acqua, è stata eseguita una transesterificazione alcalina omogenea

384 campioni sono stati utilizzati per la sintesi di biodiesel senza alcun pretrattamento. I risultati della gascromatografia (GC) sono riportati nella Tabella 4.

385 **Tabella 4.** Composizione degli acidi grassi ed esteri prodotti dall'olio da cucina esausto (analisi GC).

Acido grasso	%
Miristico (C14:0)	0,1
Palmitico (C16:0)	10,4
Palmitoleico (C16:1)	0,7
Stearico (C18:0)	3,0
Oleico (C18:1)	57,7
Acido linoleico (C18:2)	25,0
Acido linolenico (C18:3)	0,6
Arachidico (C20:0)	0,5
Acido eicosenico (C20:1)	0,5
Behenic (C22:0)	0,8
Erucico (C22:1)	0,1
Lignocerico (C24:0)	0,4
Nervonico (C24:1)	0,1

Esteri C14-C24	95,4
Esteri totali	96,7
Acidi grassi saturi totali	15.2

386 Gli acidi grassi primari sono oleico, linoleico e palmitico, con l'acido oleico prevalente come previsto in
387 olio d'oliva (Blekas et al., 2006). La quantità di acidi grassi esterificabili supera il 95%, coerente
388 con caratterizzazione OCM domestica. La frittura domestica viene solitamente effettuata per pochi minuti
389 e un massimo di 2-3 riutilizzi, quindi la degradazione dell'olio è limitata. Il peso molecolare dell'olio vegetale esausto era
390 stimato a 838 g/mol.

391 **3.2 Reazione**

392 I 28 esperimenti proposti dal CCD (Tabella 3) sono stati eseguiti seguendo quanto sopra
393 protocollo sperimentale. La percentuale di esteri e trigliceridi in relazione alla massa totale di
394 gliceridi ed esteri dopo 90 minuti di reazione sono riportati nella Tabella 5. La percentuale più bassa di
395 esteri sono stati ottenuti nel test 15 ai valori più bassi di agitazione (350 giri/min) e temperatura (45 °C)
396 ma al valore più alto della quantità di catalizzatore (2%) e del rapporto molare metanolo/olio (9). Il più alto
397 per cento di esteri è stato ottenuto nel test 4 con i valori più bassi di agitazione (350 giri/min) e
398 quantità di catalizzatore (1%) e i valori più alti di temperatura (55 °C) e rapporto metanolo/olio (9).
399 L'effetto di ciascuna variabile sulla resa del biodiesel è ben noto e ottimizzato in letteratura. Sebbene
400 il rapporto stechiometrico metanolo-olio (M/O) è 3:1, la transesterificazione reversibile richiede
401 eccesso di metanolo per essere efficace verso la produzione di estere spostando l'equilibrio verso il
402 prodotto previsto. Il valore AM/O inferiore a 5:1 è insufficiente e fornisce basse rese. La maggior parte della letteratura
403 trova il rapporto molare ottimale tra 5:1 e 7:1. Un ulteriore aumento del rapporto molare a 9:1
404 o 12:1 è spesso associato a una diminuzione della resa del biodiesel, probabilmente a causa del catalizzatore
405 disattivazione da parte dell'eccesso di metanolo. Inoltre, un eccesso non necessario di metanolo complica
406 la separazione tra biodiesel e glicerolo dopo la reazione (Hoque et al., 2011). Al contrario,
407 alcuni ricercatori (vedi Tabella 2) hanno considerato un rapporto M/O ottimale superiore a 6:1, fino a 15:1. Questo
408 dipende dalle interazioni con altre condizioni operative. Per quanto riguarda il catalizzatore
409 concentrazione, il suo aumento porta a una maggiore produzione di biodiesel. Tuttavia, la resa del biodiesel diminuisce

410 significativamente quando la concentrazione del catalizzatore diventa superiore a un valore particolare a causa del
411 formazione di sali di acidi grassi (sapone) (Hoque et al., 2011; Leung e Guo, 2006). Come evidente in
412 Tabella 2, i valori più ottimali sono nell'intervallo 0,5-1,5% in peso quando KOH viene utilizzato come alcalino
413 catalizzatore, ma inferiore (ad esempio 0,25%) (Razzaq et al., 2020) e superiore (ad esempio 5%) (Ahmad et al., 2023)
Sono stati trovati 414 valori ottimali. La transesterificazione può avvenire a temperature diverse, che vanno
415 dalla temperatura ambiente a una temperatura vicina al punto di ebollizione del metanolo (68 °C a
416 pressione atmosferica). Una temperatura di reazione più elevata generalmente accelera la reazione e
417 aumenta la resa del biodiesel in un periodo di reazione più breve grazie alla riduzione della viscosità di
418 oli (Hoque et al., 2011). Tuttavia, alcuni studi hanno osservato che un aumento della reazione
419 La temperatura oltre il livello ottimale di 55-60 °C ha portato a una diminuzione della resa del biodiesel: più
La temperatura di reazione di 420°C ha accelerato la saponificazione dei trigliceridi e aumentato la volatilità.
421 e miscibilità (Abbah et al., 2016; Leung e Guo, 2006). Infine, la velocità di reazione di
422 La transesterificazione aumenta con l'aumentare del grado di miscelazione (Leung e Guo, 2006). D'altra parte
423 mano, una velocità di agitazione più elevata favorisce la formazione di sapone (Mathiyazhagan e Ganapathi,
424 2011).

425 Pertanto, ogni condizione operativa influenza la resa del biodiesel in modi diversi. Le diverse
426 risultati trovati in questo manoscritto e nella letteratura dipendono da come i livelli di indagato
427 variabili interagiscono.

428 **3.3 Separazione del biodiesel e del glicerolo**

429 Dopo pochi minuti, la separazione tra la fase superiore, costituita essenzialmente da biodiesel
430 (di colore dorato), e la fase inferiore, composta principalmente da glicerolo (marrone scuro), era già
431 evidente (Fig. 5).



432

433 **Figura 5.** La miscela di reazione viene separata in un imbuto. La fase superiore gialla è costituita da
434 esteri grezzi, mentre la fase inferiore brunastra è costituita da glicerolo grezzo.

435 Dopo la separazione, il biodiesel grezzo è stato estratto e trasferito in un'altra beuta conica.

436 Quindi, sono state calcolate le rese di biodiesel grezzo ed esteri e sono state mostrate nella Tabella 5. Il più alto

437 di resa è stato raggiunto nel test 4 a 55 °C, 350 rpm, con un M/O di 9 e l'1% di catalizzatore. Il massimo

La resa di esteri 438 è stata dell'89,43% (rispetto alla massa iniziale dell'olio) nel Test 4. Come riportato nella Tabella 2,

439 questo valore è inferiore ad alcuni dati riportati in letteratura (Ayoola et al., 2016; El-Gendy et al.,

440 2015; Hamze et al., 2015), ma è superiore ad altri risultati ottimizzati (García-Moreno et al.,

441 2014; Tacias-Pascacio et al., 2019). L'analisi GC ha rivelato che la frazione totale di olio che

442 potrebbe essere esterificato è il 96,7%. Quindi, la resa effettiva degli esteri rispetto a quella effettivamente

L'olio convertibile 443 è del 92,5%. Questo valore è in accordo con la maggior parte dei risultati precedenti, con ottimizzazione

444 produce in genere nell'intervallo del 92-95% (vedi Tabella 2). La variazione nella resa del biodiesel per diversi

445 fonti di grassi/oli potrebbero essere dovute principalmente alla variazione del contenuto di FFA e acqua in vari tipi

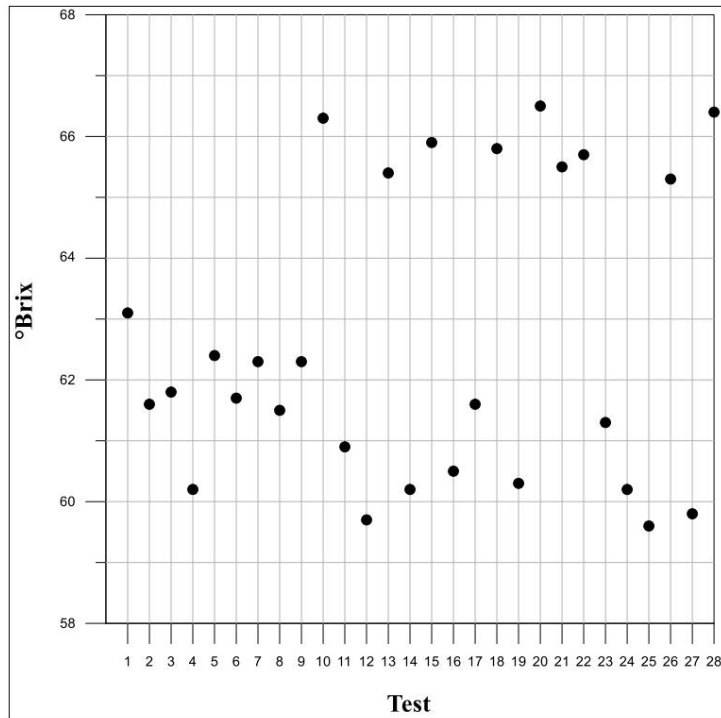
446 di oli. Questa differenza nel contenuto di FFA fa sì che il catalizzatore reagisca in modo diverso nei confronti degli oli

447 (Verma e Sharma, 2016).

448 **3.4 Analisi del biodiesel**

Il biodiesel 449 è stato caratterizzato mediante rifrattometria. La Fig. 6 mostra i gradi Brix degli esteri grezzi,

450 misurato con un rifrattometro digitale, per tutte le prove sperimentali.



451

452 **Figura 6.** Gradi Brix degli esteri grezzi dopo una reazione di 90 minuti e separazione in un imbuto.

453 Il valore minimo di °Brix degli esteri è circa 60, corrispondente a un indice di rifrazione (nD) di

454 1,44, corrispondente a valori di conversione dell'olio esausto maggiori o uguali all'85% (Zabala et al.,

455 2014). Questo risultato è in linea con la letteratura precedente (Kerras et al., 2018). Inoltre, quando il Brix

Il valore 456 era superiore a 65 (test 10, 13, 15, 18, 20, 21, 22, 26, 28), il corrispondente valore refrattivo

L'indice 457 era pari a 1,45, corrispondente a basse conversioni e rese (<85%).

458 Inoltre, l'analisi Turbiscan è stata funzionale nell'analizzare la stabilità del prodotto e nel confrontare

459 sedimentazione e centrifugazione per separare i prodotti di reazione.

460 La centrifugazione porta a una netta separazione tra le fasi e la fase del biodiesel è limpida

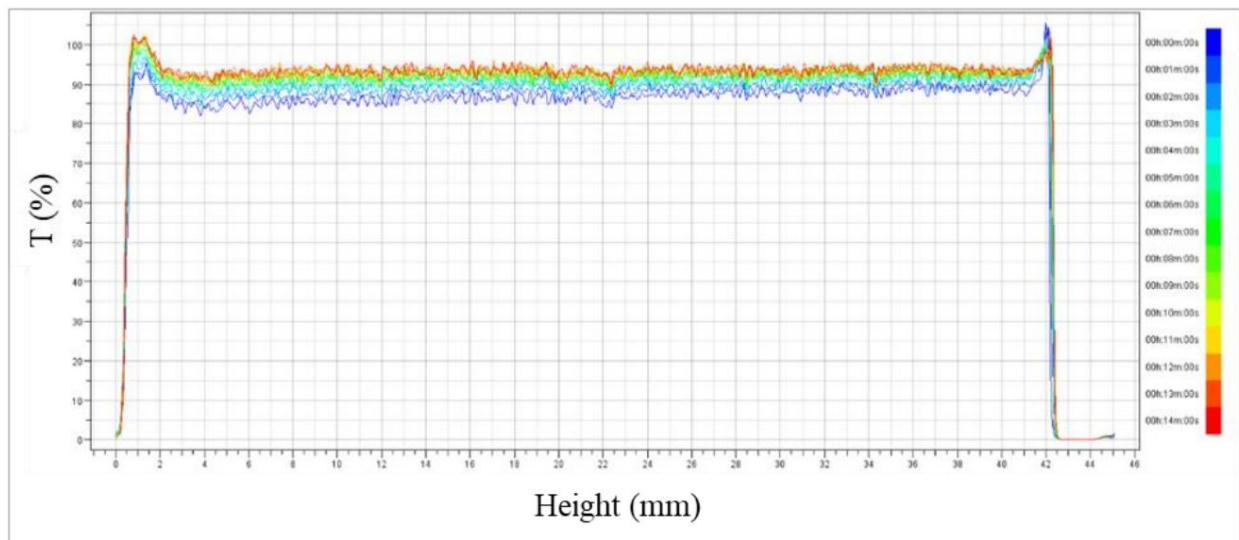
461 e relativamente stabile, come risulta evidente dalle analisi di Turbiscan (Fig. 7a).

462 Dopo la separazione del prodotto mediante decantazione in un imbuto separatore, il campione di biodiesel risultava instabile

463 e torbido dopo 60 minuti (Fig. 7b) ma limpido e stabile dopo 24 ore (Fig. 7c), con un

464 profilo di trasmittanza paragonabile a quello ottenuto dopo centrifugazione. Ciò conferma la letteratura

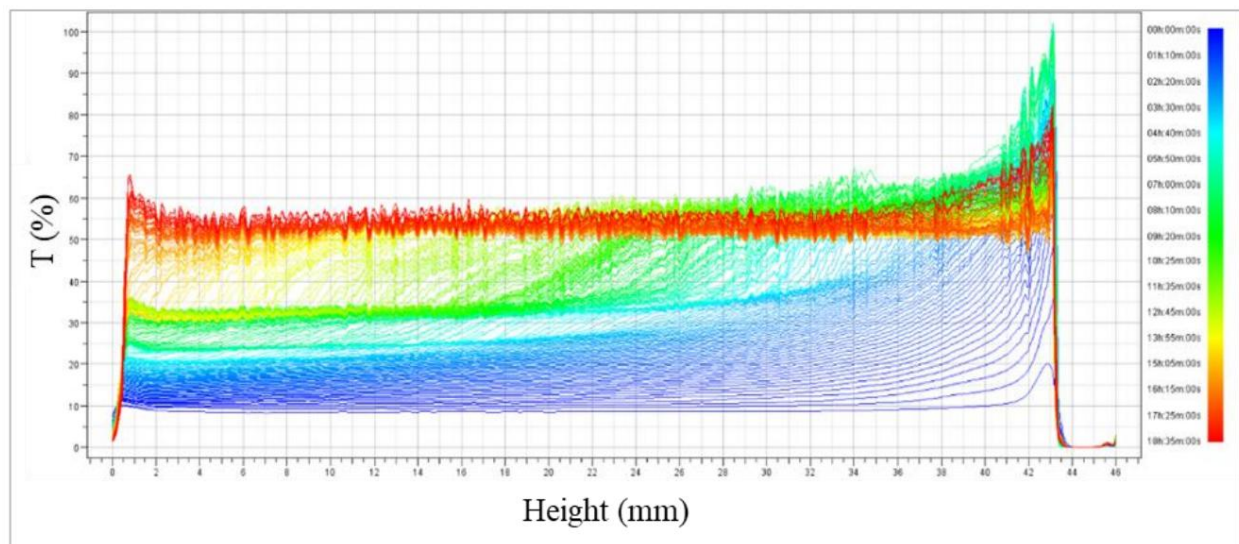
465 sull'attesa di circa un giorno per una decantazione efficace.



466

467

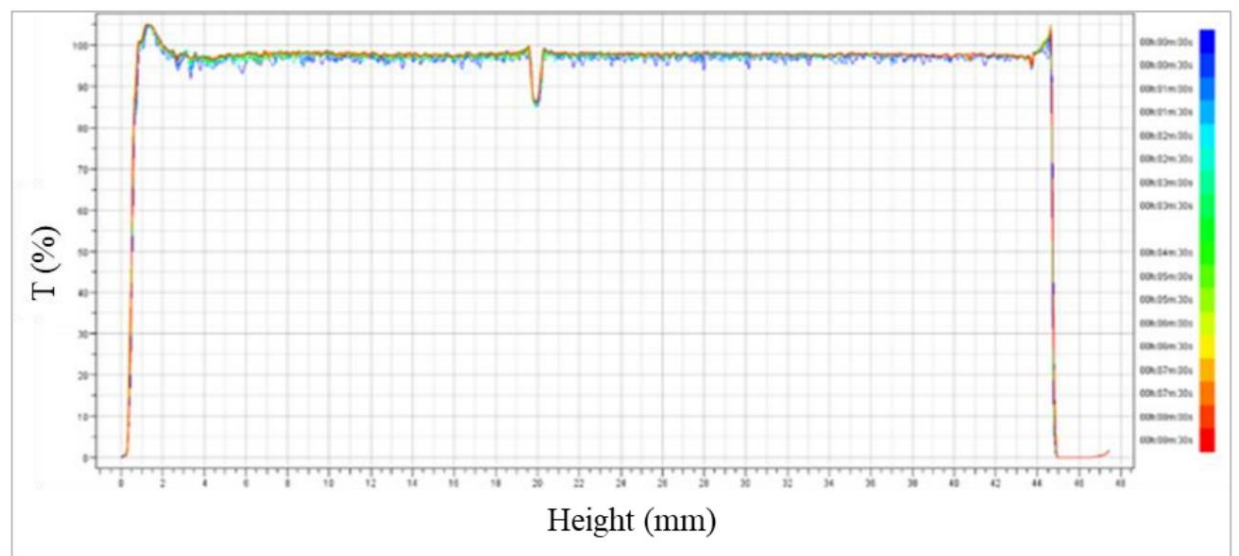
(UN)



468

469

(B)



470

471

(C)

472 **Figura 7.** Profili di trasmittanza ottenuti con Turbiscan per un campione di biodiesel dopo la separazione dal
473 glicerolo mediante centrifugazione (a); dopo 60 minuti di separazione dal glicerolo mediante sedimentazione in un
474 imbuto separatore (b); dopo 24 ore di separazione dal glicerolo mediante sedimentazione in un imbuto
475 separatore (c).

476 Infine, il biodiesel è stato caratterizzato per contenuto di acqua, indice di iodio, zolfo e fosforo

Contenuto 477 , punto di intasamento del filtro a freddo e composizione degli acidi grassi.

478 Il contenuto di zolfo di un carburante influisce sull'usura del motore e sulla formazione di depositi. Non deve superare il 10

479 ppm per EN 14214, con due valori standard, S15 e S500, per ASTM D6751. Lo zolfo S15

Lo standard di contenuto 480 consente un massimo di 15 ppm, mentre lo standard di contenuto di zolfo S500

481 consente un massimo di 500 ppm. Quando vengono utilizzati grassi animali e oli vegetali di scarto per

Nella produzione di biodiesel 482 , il contenuto di zolfo è probabilmente più elevato a causa di composti contenenti zolfo

483 come le proteine (Alptekin et al., 2014). Tuttavia, in questo non sono state rilevate tracce di zolfo.

Studio 484 .

485 Inoltre, nei campioni di biodiesel non sono stati trovati saponi, acqua o tracce di fosforo.

486 Poiché il valore di iodio dipende esclusivamente dalla fonte dell'olio vegetale, gli esteri del biodiesel derivati

487 dallo stesso olio dovrebbero presentare valori di iodio simili. Viceversa, il valore di iodio dovrebbe

488 rimangono inalterati dal processo di conversione e, pertanto, non dovrebbero variare con la resa di

489 esteri. Il valore di iodio degli esteri metilici prodotti era approssimativamente 96, coerente con

490 letteratura che mostra valori compresi tra 73,2 e 99,4 per il biodiesel derivato da WCO. Si allinea con

491 lo standard del carburante biodiesel entro i limiti stabiliti dalla legislazione, che prevede un massimo

492 valore di iodio consentito di 120. Pertanto, il biodiesel prodotto ha mostrato una bassa tendenza per

493 ossidazione.

494 Il CFPP caratterizza l'operatività a freddo di un combustibile, in quanto influenza direttamente la sua utilità,

495 in particolare in condizioni climatiche fredde. Il biodiesel ha un valore CFPP di -4 °C, che lo rende adatto

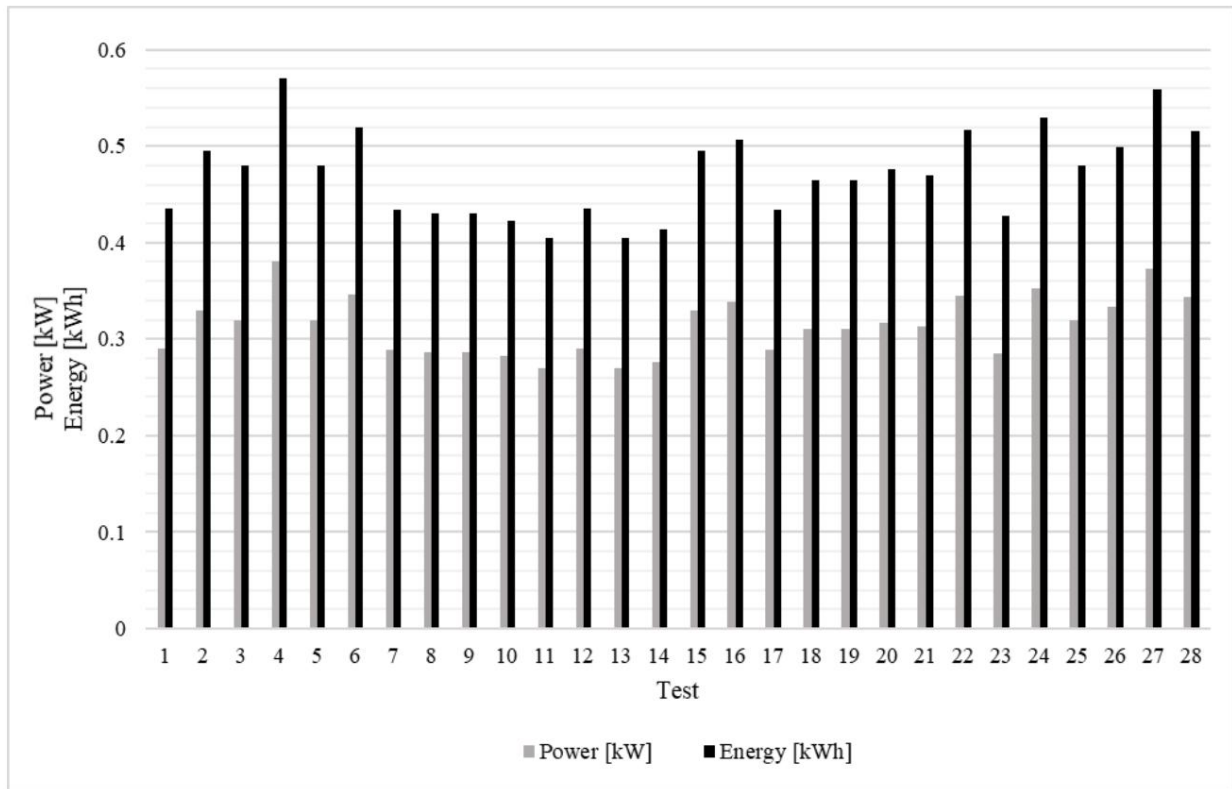
496 per climi invernali temperati, in linea con la letteratura esistente e conforme alla norma EN

497 14214, che fissa i limiti a 4 °C in estate e 1 °C in inverno (Yıldızhan et al., 2017).

498 La composizione degli acidi grassi nel biodiesel può indicare proprietà del combustibile significative, in particolare
499 il numero di cetano, che è determinato dalla struttura degli acidi grassi, dalla lunghezza della catena e dal legame
500 (Kolakoti et al., 2021). Poiché la reazione di transesterificazione non influisce sull'acido grasso
composizione 501 (Alptekin et al., 2014), il profilo degli acidi grassi del biodiesel era lo stesso di quello del
Olio 502 (Tabella 4) e altri biodiesel derivati da WCO. Ad esempio, Park et al. hanno prodotto biodiesel
503 contenente il 64,9% di oleato di metile e il 20,1% di palmitato di metile, valori che sono molto vicini a quelli
504 ottenuti in questo studio, che erano rispettivamente il 57,7% e il 25,0% (Park et al., 2019). Il basso
505 quantità di esteri saturi (15,1%) conferma la buona caratteristica a bassa temperatura di
Biodiesel 506, che non tende a solidificarsi durante l'inverno nelle regioni a clima temperato.

507 **3.5 Consumo energetico**

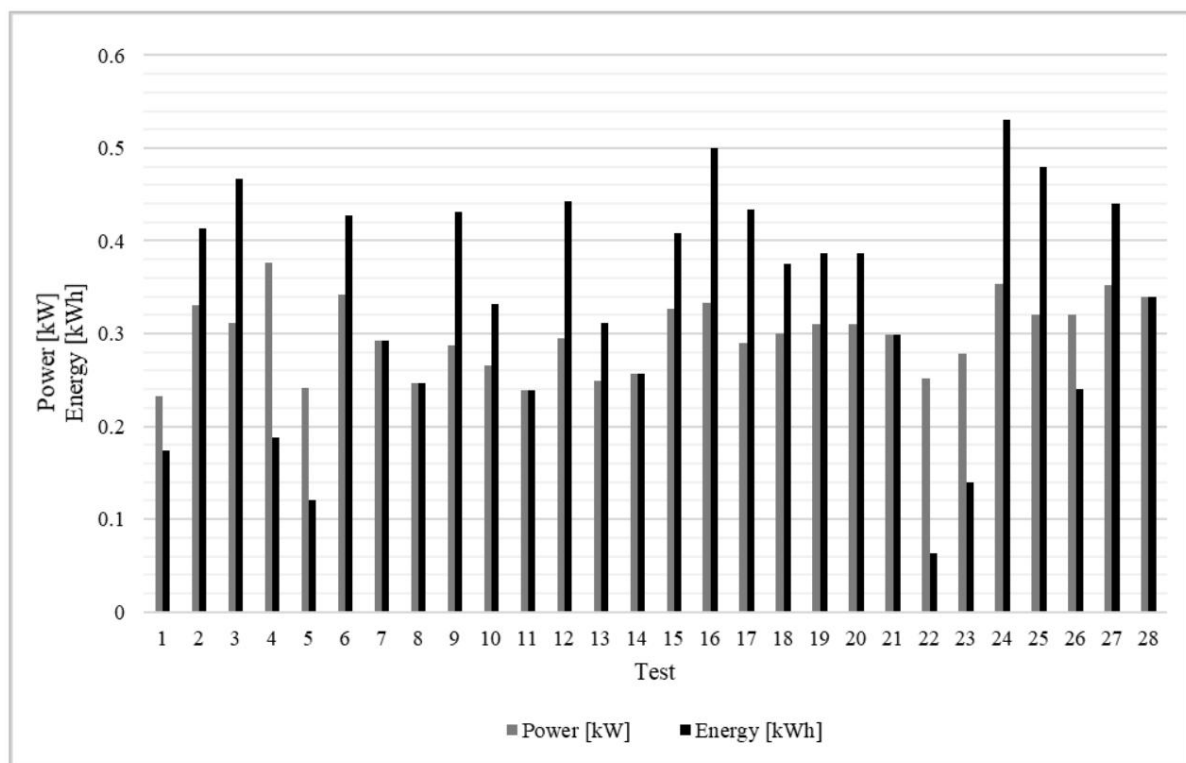
508 La Figura 8a mostra la potenza e l'energia cumulative consumate dal sistema di reazione dopo 90
509 minuti. È subito chiaro che la condizione in cui si ottengono le rese più elevate di biodiesel grezzo
510 e gli esteri vengono ottenuti (test 4) è anche il più energivoro. Tuttavia, non è
511 necessario attendere tutti i test per 90 minuti per considerare il raggiungimento della reazione
512 equilibrio. Pertanto, i valori di potenza ed energia consumati fino al momento dell'equilibrio.
513 La concentrazione di esteri può essere considerata costante (un aumento inferiore a 2 punti percentuali)
514 dopo 15 minuti) sono riportati nella Fig. 8b.



515

516

(UN)



517

518

(B)

519

520

Figura 8. Potenza ed energia consumate dall'apparecchiatura di reazione dopo 90 minuti (a); dopo aver raggiunto l'equilibrio di reazione (aumento della concentrazione di estere inferiore a 2 punti percentuali)

521 dopo 15 minuti) (b).

522 La Tabella 5 riporta i valori di intensità energetica per tutti i test. I valori EI della transesterificazione

523 reazioni sono accettabili su scala di laboratorio e sono anche coerenti con il valore di 37,13 MJ/kg

524 stimati da diversi processi industriali per ottenere biodiesel (Marchetti et al., 2007).

525 **3.6 Valutazione delle metriche ambientali**

526 I parametri ecologici e il bilancio della chimica verde sono riassunti nella Tabella 5 per ciascun test.

527 I valori di RME e PMI (e PMP, a sua volta) sono strettamente correlati al fattore E. Allo stesso tempo

528 tempo, efficienza atomica ed economia atomica dipendono dai pesi molecolari dei reagenti, dei prodotti,

529 e resa. L'intensità energetica dipende dalla massa di biodiesel ottenuta e dall'energia assorbita.

530 Quanto più il fattore E è vicino a 0, tanto più virtuoso sarà il processo, con meno effetti indesiderati

531 prodotti. Sebbene abbia un valore medio di 0,36, il parametro varia da un minimo di 0,21

532 nel Test 23 fino a un massimo di 0,57 nel Test 15, con un valore di 0,27 nel Test 4, dove il processo ottimale

533 sono state dimostrate le condizioni. Si può osservare che la condizione ottimale dal punto di vista

534 La visione della resa non corrisponde alla condizione ottimale dal punto di vista dell'E

fattore 535 e, in generale, dell'ecosostenibilità.

536 L'economia atomica è 0,92 per tutti i test perché i pesi molecolari dei prodotti e dei reagenti

537 sono sempre gli stessi quando si utilizza la stessa reazione.

538 L'efficienza atomica considera la resa effettiva della reazione. Pertanto, l'efficienza atomica minima

539 è calcolato nel test in cui è stata osservata la resa minima di esteri (Test 15). Allo stesso tempo

540 volte, il suo valore massimo corrisponde al Test 4, che mostra le condizioni ottimali del

541 reazione e resa massima di biodiesel grezzo ed esteri.

542 Il valore PMI varia tra un minimo di 1,21 nel test 23 e un massimo di 1,57 nel test 15,

543 mentre il valore PMP (che è il reciproco di $PMI \times 100$ e la forma percentuale di RME)

544 segue una tendenza inversa, con un minimo del 63,58% nel test 15 e un massimo dell'82,63% nel test

545 23.

546 Il fattore stechiometrico è 1 con il rapporto M/O stechiometrico e maggiore di 1 con eccesso

547 di alcol, come previsto.

548 Il valore più alto del bilancio della chimica verde, 83,11%, nel test 23 corrisponde al minimo

Valore di intensità energetica 549 , quindi il test 23 presenta le condizioni più favorevoli per la chimica verde e

550 consumo energetico. Tuttavia, nel test 23 è stata ottenuta una resa di estere non ottimale. Il più basso

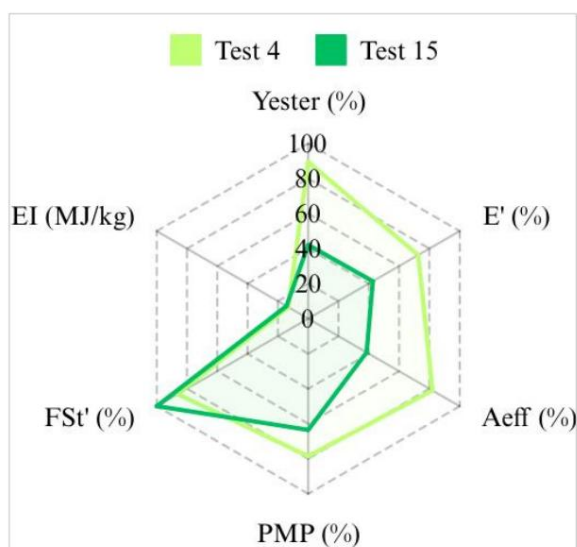
Nel test 15 è stato raggiunto un bilancio di chimica verde pari al 61,21%, dove la resa minima di estere è stata di 551 .

Sono stati inoltre raggiunti 552 42% e un elevato EI di 14,36 MJ/kg.

553 **Tabella 5.** Valori di resa, intensità energetica, alcune metriche verdi (fattore E, efficienza atomica AEff, 554 intensità di massa del processo PMI, efficienza di massa della reazione RME, fattore stechiometrico FSt) e bilancio chimico verde .

Test	Ycrude biodiesel (%)	leri (%)	EI (MJ/kg)	Fattore E (l)	AEff (l)	PMI (l)	RME (l)	FSt (l)	equilibrio della chimica verde (%)
1	89,83	85,57	9,76	0,24	0,79	1,24	0,80	1,08	81,73
2	90,53	87,04	13,89	0,26	0,80	1,26	0,80	1,08	81,56
3	83,01	78,18	13,50	0,29	0,72	1,29	0,77	1,08	78,09
4	91,98	89,43	13,13	0,27	0,82	1,27	0,79	1,16	79,86
5	85,99	78,00	13,34	0,30	0,72	1,30	0,77	1,08	77,82
6	85,98	71,37	14,47	0,36	0,66	1,36	0,74	1,08	73,96
7	90,10	72,22	11,48	0,35	0,66	1,35	0,74	1,08	74,56
8	83,73	68,99	12,35	0,42	0,63	1,42	0,71	1,08	71,14
9	89,97	86,61	11,50	0,25	0,80	1,25	0,80	1,08	81,64
10	83,13	67,69	12,20	0,31	0,62	1,31	0,76	1	76,72
11	90,89	82,95	10,80	0,33	0,76	1,33	0,75	1,16	76,26
12	89,41	74,84	11,86	0,41	0,69	1,41	0,71	1,16	71,22
13	75,01	50,43	12,02	0,52	0,46	1,52	0,66	1	64,97
14	75,42	10,88	91,53	0,38	0,69	1,38	0,72	1,16	72,32
15	81,79	42,01	14,36	0,57	0,39	1,57	0,64	1	61,21
16	90,30	66,79	13,27	0,42	0,61	1,42	0,70	1,16	68,97
17	89,26	85,47	11,59	0,22	0,78	1,22	0,82	1,08	82,67
18	84,53	45,08	13,22	0,54	0,41	1,54	0,65	1	62,90
19	87,37	78,18	10,81	0,33	0,72	1,33	0,75	1,16	75,04
20	80,22	73,81	11,84	0,25	0,68	1,25	0,80	1	80,85
21	79,88	61,29	11,72	0,39	0,56	1,39	0,72	1	72,26
22	82,13	48,06	12,72	0,52	0,44	1,52	0,66	1	64,61
23	88,73	85,25	9,65	0,21	0,78	1,21	0,83	1,08	83,11
24	87,14	67,99	12,17	0,37	0,62	1,37	0,73	1,16	71,16
25	90,80	73,26	10,66	0,39	0,67	1,39	0,72	1,16	71,78
26	78,66	53,94	12,56	0,45	0,50	1,45	0,69	1	68,27
27	87,55	72,73	12,15	0,42	0,67	1,42	0,71	1,16	70,50
28	79,84	70,42	12,87	0,39	0,65	1,39	0,72	1	74,45

556 La Figura 9 riporta di seguito una rappresentazione globale delle principali metriche verdi calcolate in questo lavoro e
 557 riportati in scala percentuale (E', Aeff, PMP, FSt'), intensità energetica (EI, MJ/kg) e grezzo
 Resa di biodiesel 558 (Y, %) per i test 4 e 15.



559

560 **Figura 9.** Grafico radar delle metriche ambientali, dell'intensità energetica e della resa nei test 4 e 15.

561 **3.7 Analisi statistica**

562 I risultati sperimentali sono stati analizzati utilizzando il modello di superficie di risposta, un polinomio quadratico

563 equazione e il software Minitab 18 per l'elaborazione dei dati CCD. Analisi della varianza

564 (ANOVA) e regressione sono state eseguite per valutare il modello di adattamento, i fattori primari e

565 interazioni e il significato di ciascuna risposta studiata.

566 **Effetto sulla resa dell'estere.** Il software Minitab 18 ha eseguito l'ANOVA a una via per valutare

567 l'influenza delle variabili indipendenti (M/O, %KOH, T, S) sulla resa dell'estere come risposta.

568 L'analisi del progetto CCD in unità non codificate ha generato il seguente modello quadratico

569 in media sui blocchi:

$$570 \quad \text{leri} = \bar{y} + 2,62 \bar{y} + 0,117 X_1 + 0,30 X_2 + 0,341 X_3 - 0,0265 X_4 - 0,00207 X_1^2 - 0,134 X_2^2$$

$$571 \quad - 0,00306 X_3^2 + 0,000027 X_4^2 - 0,037 X_1 X_2 + 0,00001 X_1 X_3$$

$$572 \quad + 0,000472 X_1 X_4 - 0,0144 X_2 X_3 + 0,00238 X_2 X_4 - 0,00002 X_3 X_4$$

573 dove X1 è M/O, X2 è %KOH, X3 è T e X4 è S.

574 Il test F e il valore p hanno valutato la significatività del modello e dei suoi fattori nell'ANOVA

575 (Tabella 6).

576 **Tabella 6.** Analisi della varianza per la resa di esteri come risposta.

Fonte	DF	Adj SS	MS	Valore F	Valore p		
Modello	15	0,285589	1	aggiustato	1,20	0,380	
Blocchi		0,016163	4	0,019039	1,02	0,333	
Lineare		0,054350		0,016163	0,013588	0,86	0,517
M/O	1	0,000134		0,000134		0,01	0,928
%KOH	1	0,011807		0,011807		0,74	0,405
T (°C)	1	0,014953		0,014953		0,94	0,351
S	1	0,027456	4	0,027456		1,73	0,213
Piazza		0,028918	1	0,007229		0,46	0,767
M/O*M/O		0,000849	0,002735	0,000849		0,05	0,821
%KOH*%KOH	1	0,014302		0,002735		0,17	0,685
T (°C)*T (°C)	1	0,011420	6	0,014302		0,90	0,361
S*S	1	0,192144	1	0,011420		0,72	0,413
Interazione bidirezionale		0,034003	1	0,032024		2,02	0,142
M/O*%KOH		0,000000	1	0,034003		2,14	0,169
M/O*T (°C)		0,080231	1	0,000000		0,00	0,998
M/O*S		0,020765	1	0,080231		5,05	0,044
%KOH*T (°C)		0,056763	1	0,020765		1,31	0,275
%KOH*S		0,000382	12	0,056763		3,58	0,083
T (°C)*S		0,190459		0,000382		0,02	0,879
Errore				0,015872			
Mancanza di adattamento	10	0,179050	2	0,017905		3,14	0,266
Errore puro		0,011409	27	0,005704			
Totale		0,476048					

577 DF: gradi di libertà totali; SS aggiustato: somma dei quadrati aggiustata; MS aggiustato: quadrati medi
 578 aggiustati; Valore F: statistica del test di Fisher; Valore p: valore di probabilità.

579 Il valore F per determinate variabili e le loro combinazioni è inferiore a quello per la mancanza di adattamento.

580 Di conseguenza, una parziale mancanza di adattamento è associata al modello quadratico, suggerendo che un più

581 modello complesso dovrebbe essere adottato per descrivere adeguatamente il comportamento sperimentale del

582 funzione obiettivo in relazione a specifiche combinazioni quadratiche di variabili. Infatti, al 95%

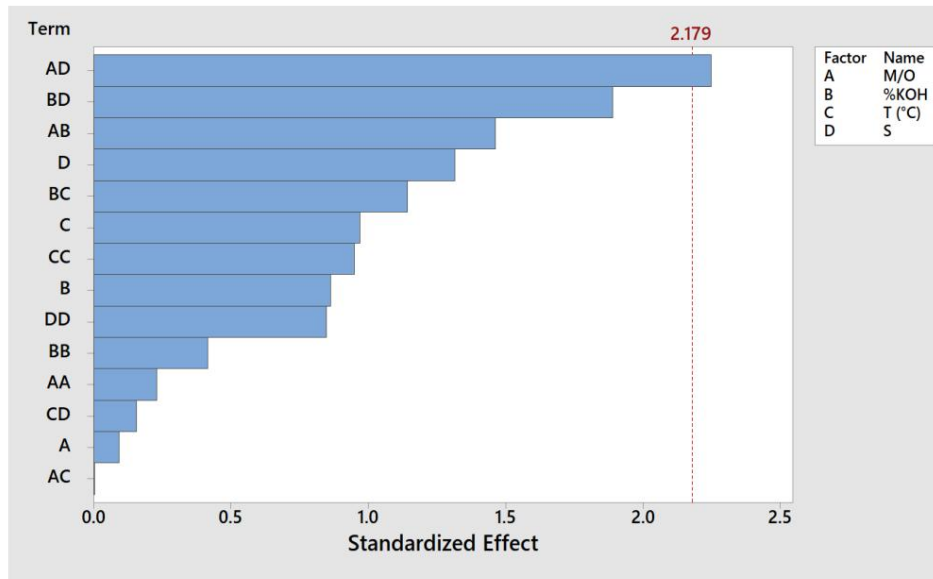
Con un livello di confidenza di 583 , il valore p del modello quadratico era superiore a 0,05, indicando che è

584 non è adeguato a descrivere il processo. Con un valore p inferiore a 0,05, solo la combinazione di

585 M/O e l'agitazione hanno avuto un effetto significativo nelle condizioni operative testate, come confermato dal

586 Grafico di Pareto (Fig. 10). Le condizioni di equilibrio sono state probabilmente raggiunte dopo 90 minuti e il

587 L'impatto delle diverse condizioni operative iniziali non è risultato significativo.

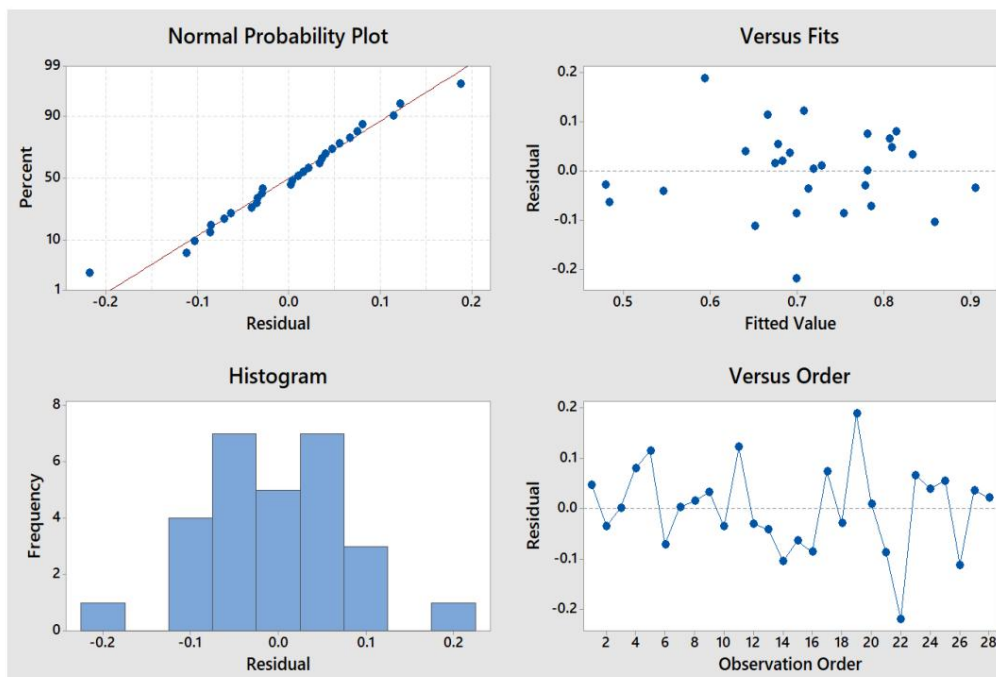


588

589 **Figura 10.** Diagramma di Pareto degli effetti standardizzati dei singoli fattori e delle loro combinazioni sulla
 590 resa degli esteri (valore di significatività: 0,05).

591 La Fig. 11 mostra una serie di grafici che confermano la validità dei test sperimentali. Poiché i punti

592 fluttua intorno allo zero, non c'è alcuna relazione.



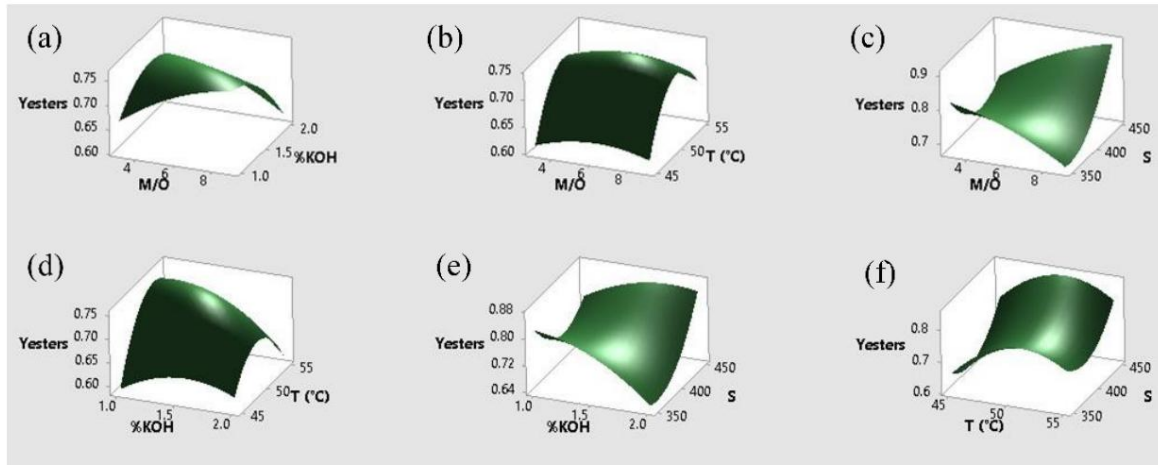
593

594 **Figura 11.** Grafici dei residui per l'analisi statistica con la resa degli esteri come variabile di risposta.

595 I grafici di superficie (Fig. 12a-f) mostrano l'influenza delle variabili indipendenti sulla resa degli esteri

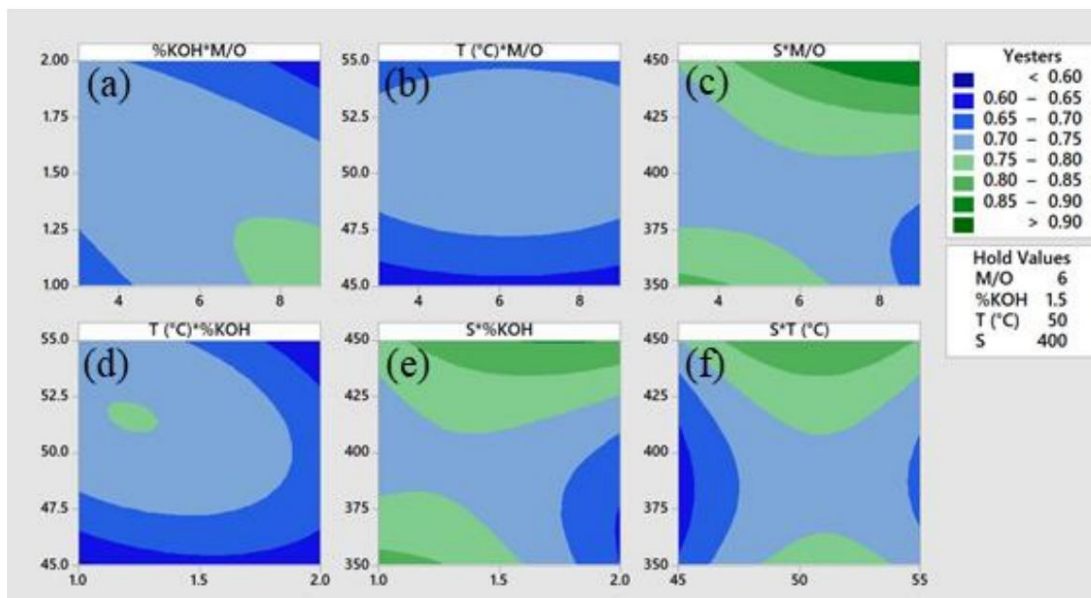
596 ieri. La combinazione di M/O e agitazione (Fig. 12c) consente di ottenere valori di resa più elevati rispetto ad altri

597 combinazioni. In particolare, è stata ottenuta una resa superiore al 90% con la combinazione M/O=9
 598 e S=450 giri/min. La Fig. 13a-f mostra i diagrammi di contorno dei diversi fattori, confermando che
 599 la combinazione della massima agitazione e del rapporto metanolo/olio ha dato la resa più alta (verde scuro,
 600 Fig. 13c).



601

602 **Figura 12.** Grafici di superficie delle rese di esteri dalla transesterificazione alcalina di WCO a diverse
 603 combinazioni di condizioni operative mediante RSM (valori di mantenimento: M/O: 6; %KOH: 1,5; T: 50 °C;
 604 S: 400 rpm).



605

606 **Figura 13.** Grafici di contorno delle superfici di risposta per una resa di esteri come risposta.

607 **Effetto sull'intensità energetica.** L'ANOVA a una via è stata eseguita per valutare l'influenza di

608 variabili indipendenti sull'intensità energetica (IE) come risposta.

609 L'analisi del progetto CCD in unità non codificate ha generato il seguente modello quadratico

610 in media sui blocchi:

$$611 \quad = \hat{y}61,1 + 2,50 X_1 + 9,6 X_2 \hat{y} 0,17 X_3 + 0,315 X_4 + 0,0122 X_1^2 + 2,02 X_2^2$$

$$612 \quad + 0,0012 X_3^2 \hat{y} 0,000364 X_4^2 \hat{y} 0,225 X_1 X_2 \hat{y} 0,0142 X_1 X_3$$

$$613 \quad \hat{y} 0,00357 X_1 X_4 \hat{y} 0,095 X_2 X_3 \hat{y} 0,0252 X_2 X_4 + 0,00069 X_3 X_4$$

614 dove X1 è M/O, X2 è %KOH, X3 è T e X4 è S.

615 Il test F e il valore p hanno valutato la significatività del modello e dei suoi fattori nell'ANOVA

616 (Tabella 7).

617 **Tabella 7.** Analisi della varianza per l'intensità energetica come risposta.

Fonte	DF	Adj SS	15	Valore F corretto	MS	Valore p	
Modello	26	0,914	1 1,9411	1,73943	1,32	1,94110	0,318
Blocchi	4	5,7165		1,47	1,42912	1,08	0,248
Lineare							0,407
M/O	1	4,5401		4,54009	3,44		0,088
%KOH	1	1,1603		1,16027	0,88		0,367
T (°C)	1	0,0022		0,00222	0,00		0,968
S		0,0139		0,01389	0,01		0,920
Piazza	1	2,2881		0,57202	0,43		0,782
M/O*M/O	4	1	0,0298	0,02976	0,02		0,883
%KOH*%KOH 1		0,6252		0,62521	0,47		0,504
T (°C)*T (°C) 1		0,0022		0,00224	0,00		0,968
S*S 1		2,0272		2,02719	1,54		0,239
Interazione bidirezionale	6	14,8614		2,47691	1,88		0,166
M/O*%KOH		1,8293		1,82926	1,39		0,262
M/O*T (°C)	1	1	0,7268	0,72676	0,55		0,472
M/O*S	1	4,5903	1	4,59031	3,48		0,087
%KOH*T (°C)	1	0,8978	1 6,3378	0,89776	0,68		0,425
%KOH*S	1	0,4796	12	6,33781	4,81		0,049
T (°C)*S	1	15,8239	10	0,47956	0,36		0,558
Errore	13	4,998	2 2,3241	1,31866			
Mancanza di adattamento	27	41,9153		1,34998	1,16		0,548
Errore puro				1,16203			
Totale							

618 DF: gradi di libertà totali; SS aggiustato: somma dei quadrati aggiustata; MS aggiustato: quadrati medi aggiustati; 619 Valore F: statistica del test di Fisher; Valore p: valore di probabilità.

620 Il valore F per determinate variabili e le loro combinazioni è inferiore a quello per la mancanza di adattamento.

621 Di conseguenza, una parziale mancanza di adattamento è associata al modello quadratico, suggerendo che un più

Il modello complesso 622 dovrebbe essere adottato per descrivere adeguatamente il comportamento sperimentale del

623 funzione obiettivo in relazione a specifiche combinazioni quadratiche di variabili. Infatti, con un p-

624 valore superiore a 0,05, il modello quadratico non descrive adeguatamente il processo. Inoltre,

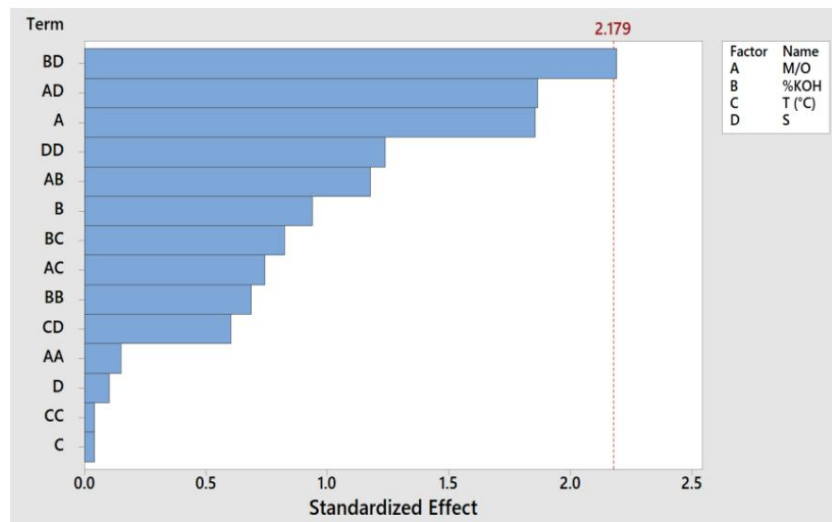
625 solo la combinazione della quantità di catalizzatore e dell'agitazione ha influenzato significativamente l'intensità energetica

626 alle condizioni operative testate, come confermato dal grafico di Pareto (Fig. 14). L'energia

Il consumo di 627 dipende fortemente dalla durata della reazione. Dopo lo stesso tempo di 90 minuti,

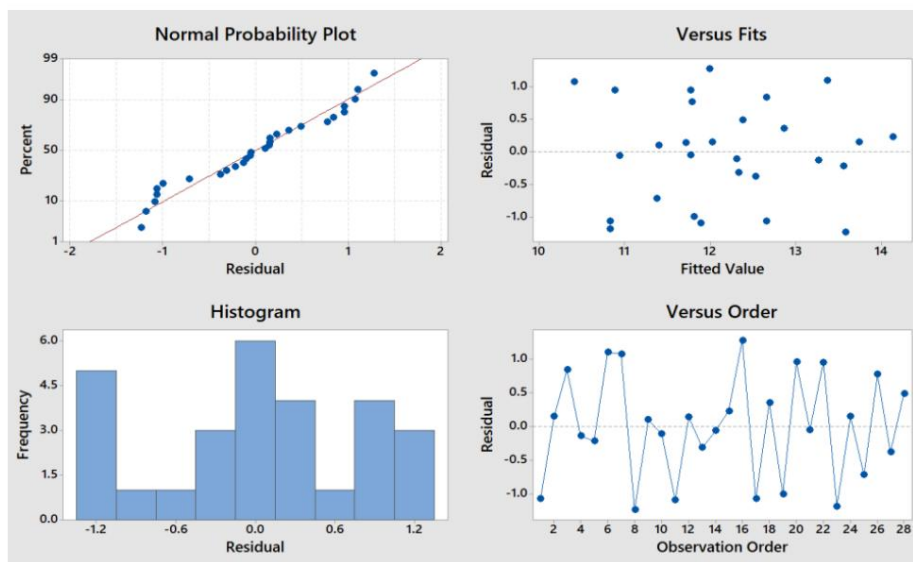
628 Le condizioni operative iniziali non hanno influenzato in modo significativo il valore dell'intensità energetica.

629 Tuttavia, i grafici dei residui nella Fig. 15 hanno confermato la validità dei test sperimentali.



630

631 **Figura 14.** Diagramma di Pareto degli effetti standardizzati dei singoli fattori e delle loro combinazioni
632 sull'intensità energetica (valore di significatività: 0,05).



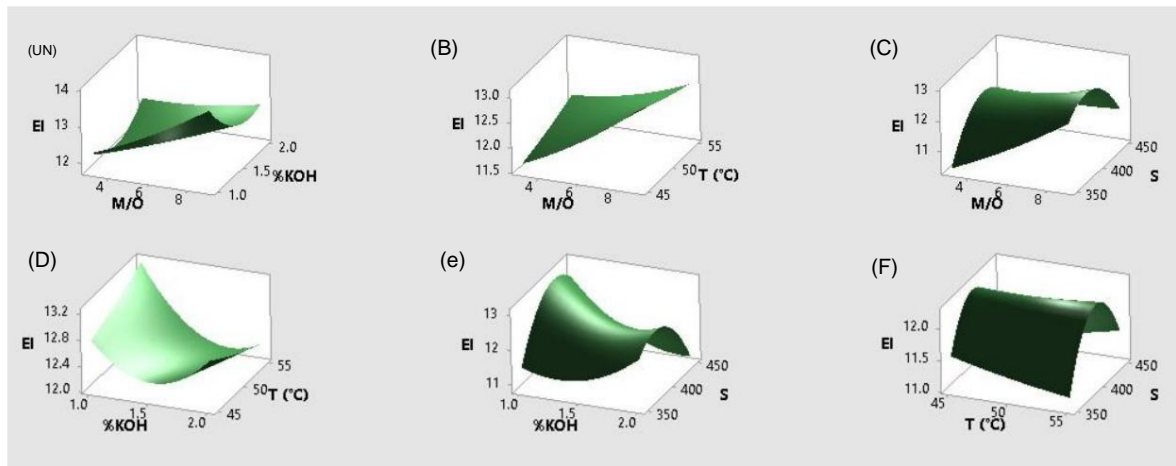
633

634 **Figura 15.** Grafici dei residui per l'analisi statistica con l'intensità energetica come variabile di risposta.

635 L'influenza delle variabili indipendenti sull'EI è graficamente evidente nei grafici di superficie (Fig. 16a-

636 f) e grafici di contorno (Fig. 17a-f). Una bassa agitazione e un basso rapporto metanolo-olio sono le condizioni migliori.

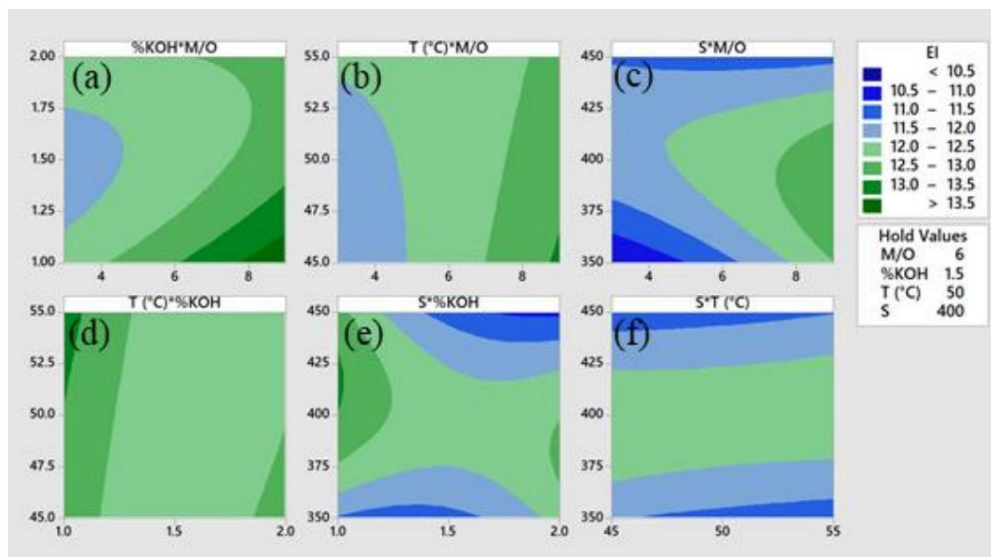
637 per minimizzare l'intensità energetica (blu scuro, Fig. 17c).



638

639 **Figura 16.** Grafici di superficie dell'intensità energetica dopo 90 minuti di transesterificazione alcalina di 640 WCO a diverse combinazioni di condizioni operative mediante RSM (valori di mantenimento: M/O: 6; %KOH: 641

1,5; T: 50 °C; S: 400 giri/min).



642

643 **Figura 17.** Grafici di contorno delle superfici di risposta per l'intensità energetica come variabile di risposta.

644 Effetto sull'equilibrio della chimica verde. Infine, è stata eseguita l'ANOVA a una via per valutare l'

645 influenza delle variabili indipendenti sul bilancio della chimica verde (GCB) come risposta.

646 L'analisi del progetto CCD in unità non codificate ha generato il seguente modello quadratico

647 in media sui blocchi:

$$\begin{aligned}
 648 \quad \text{MCB} &= 1,03 \ddot{y} 0,0713 X_1 + 0,711 X_2 + 0,161 X_3 \ddot{y} 0,0236 X_4 \ddot{y} 0,00287 X_1^2 \ddot{y} 0,195 X_2^2 \\
 649 \quad &\ddot{y} 0,00162 X_3^2 + 0,000025 X_4^2 \ddot{y} 0,00939 X_1 X_2 + 0,000425 X_1 X_3 \\
 650 \quad &+ 0,000253 X_1 X_4 \ddot{y} 0,00697 X_2 X_3 + 0,000651 X_2 X_4 + 0,000026 X_3 X_4
 \end{aligned}$$

651 dove X1 è M/O, X2 è %KOH, X3 è T e X4 è S.

652 Il test F e il valore p hanno valutato la significatività del modello e dei suoi fattori nell'ANOVA

653 (Tabella 8).

654 **Tabella 8.** Analisi della varianza per il bilancio della chimica verde come risposta.

Fonte	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Valore				
Modello	15	0,067416	0,004494	1 0,005379	1,55	0,224			
Blocchi		0,005379	4 0,009071	0,002268	M/	1,86	0,198		
%KOH		O lineare	1 0,001063	0,001063		0,78	0,557		
	1	0,001230	0,001230	1 0,002054	0,002054	T (°C)	0,37	0,556	
							0,42	0,527	
							0,71	0,416	
S	1	0,004724	0,004724	Quadrato	4 0,020944	0,005236	1	1,63	0,226
	0,001629	0,001629	M/O*M/O	%KOH*%KOH	1 0,005794	0,005794		1,81	0,192
S*S			T (°C)*T (°C)	1 0,003995	0,003995			0,56	0,468
Interazione a 2 vie			M/O*%KOH	M/O*T (°C)				2,00	0,183
								1,38	0,263
								0,009679	0,009679
	1							0,036612	0,006102
	6							0,003175	0,003175
	1							0,000650	0,000650
M/O*S	1							0,022998	0,022998
%KOH*T (°C)	1							0,004851	0,004851
%KOH*S								0,004238	0,004238
T (°C)*S								0,000700	0,000700
Errore	11	12						0,034740	0,002895
Mancanza di adattamento	10							0,030765	0,003077
Errore puro	2							0,003975	0,001987
Totale									0,102157

655 DF: gradi di libertà totali; SS aggiustato: somma dei quadrati aggiustata; MS aggiustato: quadrati medi aggiustati;

656 Valore F: statistica del test di Fisher; Valore p: valore di probabilità.

657 Il valore F per determinate variabili e le loro combinazioni è inferiore a quello per la mancanza di adattamento.

658 Di conseguenza, una parziale mancanza di adattamento è associata al modello quadratico, suggerendo che un più

659 modello complesso dovrebbe essere adottato per descrivere adeguatamente il comportamento sperimentale del

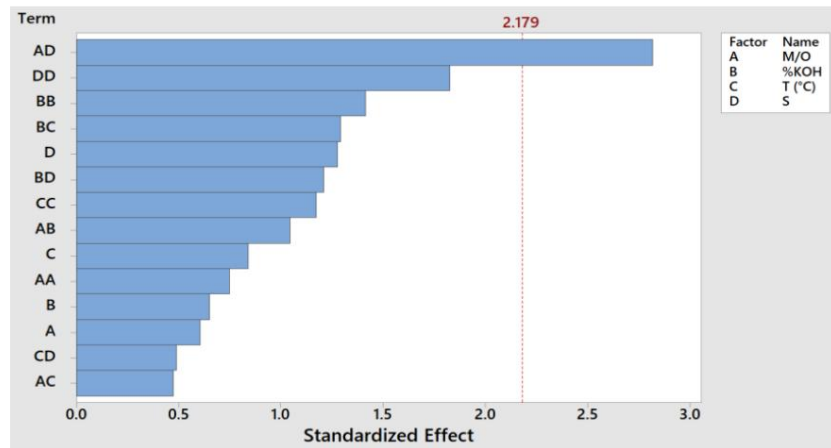
660 funzione obiettivo in relazione a specifiche combinazioni quadratiche di variabili. Infatti, con un p-

661 valore superiore a 0,05, il modello quadratico non descrive adeguatamente il processo. Inoltre,

662 solo la combinazione di M/O e agitazione ha influenzato significativamente l'equilibrio della chimica verde, come

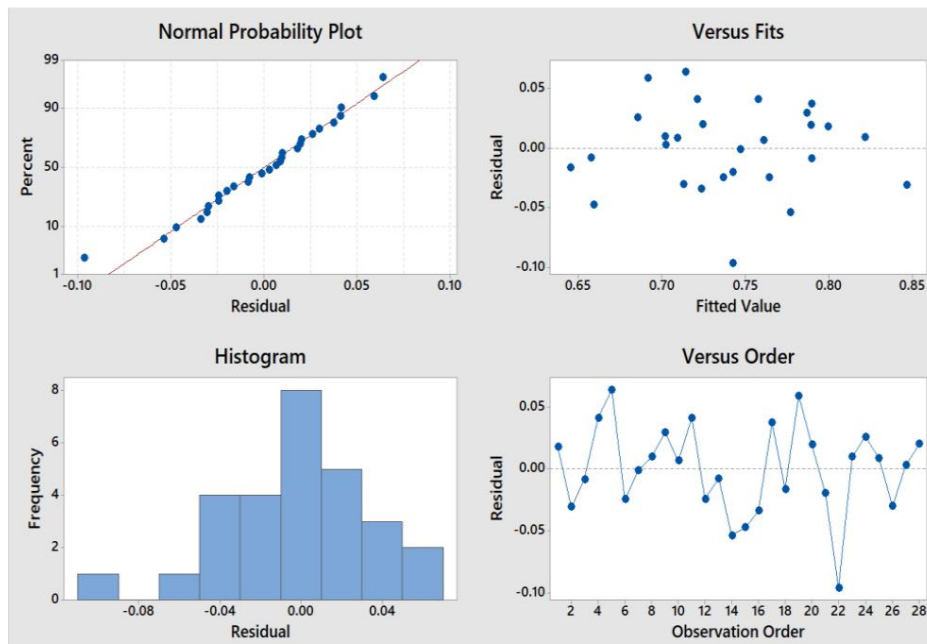
663 confermato dal grafico di Pareto (Fig. 18). I grafici dei residui (Fig. 19) hanno confermato la validità del

664 test sperimentali.



665

666 **Figura 18.** Diagramma di Pareto degli effetti standardizzati dei singoli fattori e delle loro combinazioni sul bilancio
667 della chimica verde (valore di significatività: 0,05).



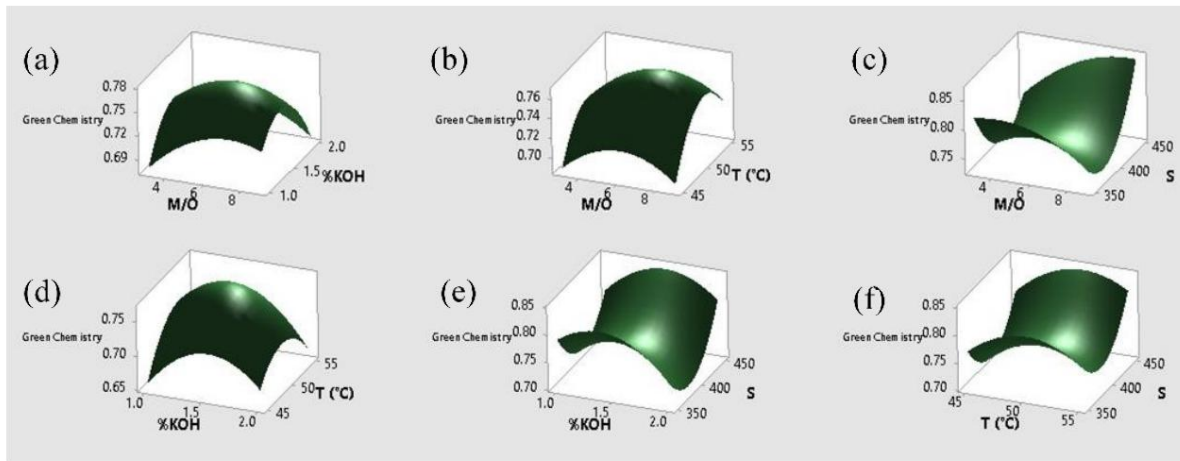
668

669 **Figura 19.** Grafici dei residui per l'analisi statistica con bilancio della chimica verde come
670 risposta.

671 L'influenza delle variabili indipendenti sul GCB è graficamente evidente nei grafici di superficie (Fig.

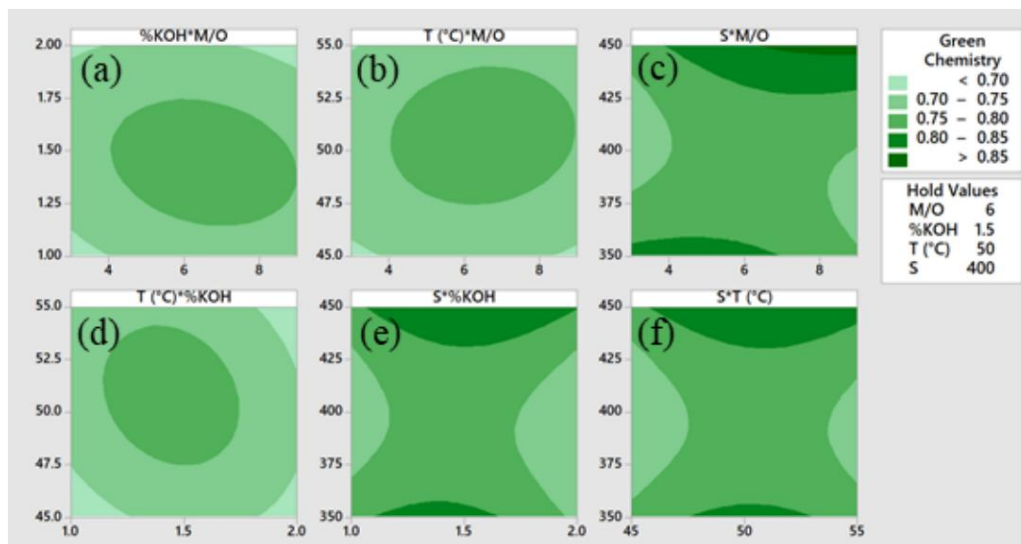
672 20a-f) e grafici di contorno (Fig. 21a-f), che mostrano che le condizioni migliori sono agitazione elevata e M/O

673 (verde scuro, Fig. 21c).



674

675 **Figura 20.** Grafici di superficie del bilancio di chimica verde della transesterificazione alcalina dell'olio vegetale
 676 esausto a diverse combinazioni di condizioni operative mediante RSM (valori di mantenimento: M/O: 6; %KOH:
 677 1,5; T: 50 °C; S: 400 rpm).



678

679 **Figura 21.** Grafici di contorno delle superfici di risposta per il bilancio della chimica verde come risposta.

680 **Ottimizzazione multi-obiettivo delle condizioni operative.** Un'ottimizzazione multi-obiettivo è

681 necessario per considerare la resa della transesterificazione, il consumo energetico e la chimica verde

682 bilancio. Il bilancio tra resa e chimica verde dovrebbe essere massimizzato, mentre l'energia

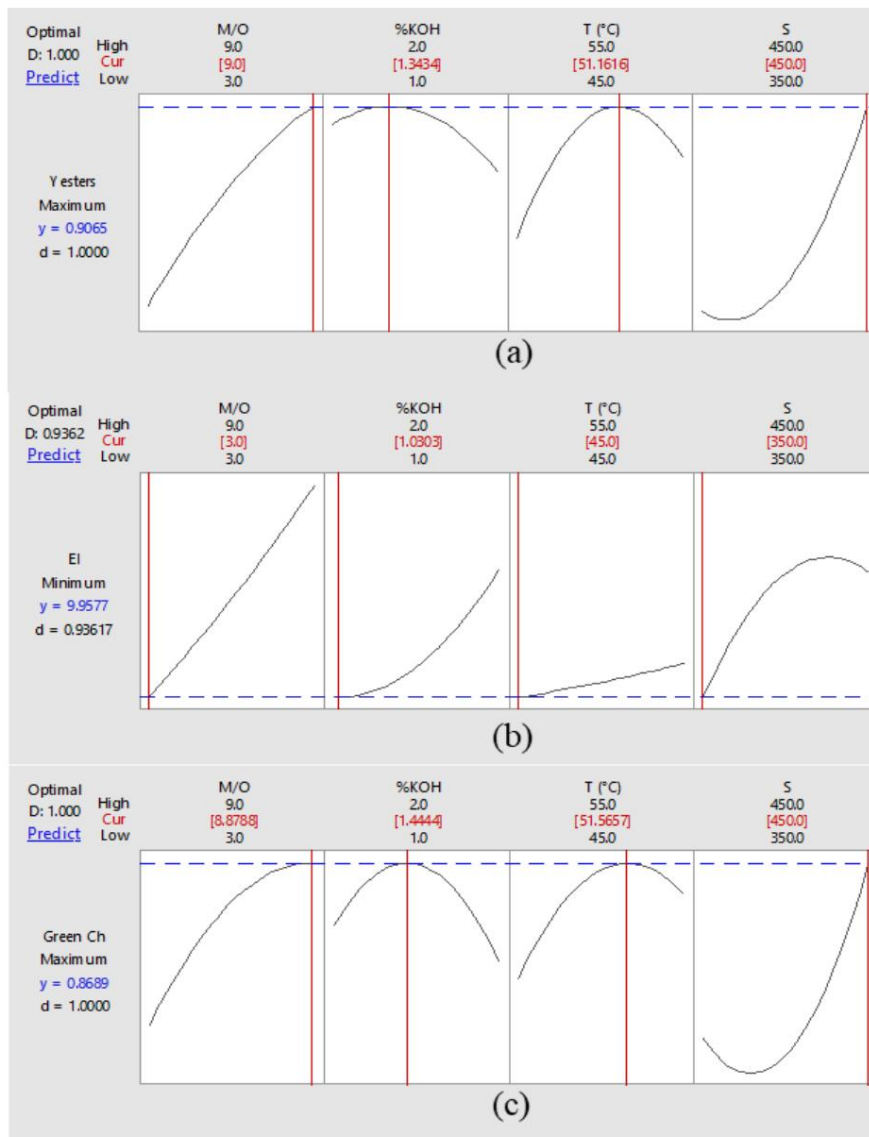
683 l'intensità dovrebbe essere minimizzata. Pertanto, i risultati dell'ottimizzazione multi-obiettivo (Fig. 23)

684 differiscono dall'ottimizzazione a risposta singola (Fig. 22). Infatti, le condizioni ottimali variano

685 significativamente quando ogni risposta viene utilizzata come singolo criterio di prestazione. Ad esempio, M/O

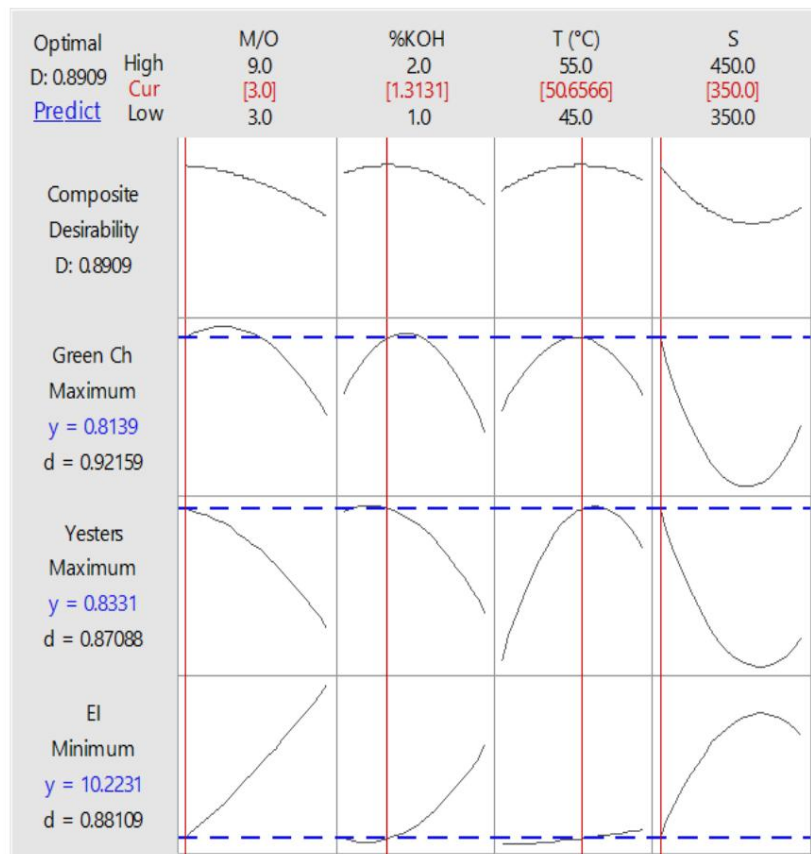
686 e S dovrebbero essere massimi per ottimizzare la resa e l'equilibrio della chimica verde (Fig. 22a,c) ma

687 minimo per ottimizzare l'intensità energetica (Fig. 22b). Altrimenti, %KOH e T dovrebbero avere valori simili
688 valori intermedi da ottimizzare, ma minimo per ottimizzare l'intensità energetica. Multi-obiettivo
689 L'ottimizzazione supera lo svantaggio dell'ottimizzazione a obiettivo singolo mediante simultaneamente
690 ottimizzando tutte e tre le risposte in questo processo. Le condizioni ottimali sono M/O di 3, 1,3% in peso di
691 KOH, temperatura di 50,7 °C e agitazione a 350 giri/min. Questi risultati differiscono dai pochi precedenti
692 lavori nella letteratura sull'ottimizzazione multi-obiettivo della transesterificazione WCO, ma questo
693 potrebbe essere dovuto alle diverse condizioni testate. Infatti, Outili et al. (Outili et al., 2020) hanno testato il
694 rapporto metanolo-olio, concentrazione del catalizzatore e temperatura negli intervalli 4-8, 0,5-2% in peso e
695 45-60 °C per 30 minuti di reazione, mentre in questo lavoro è stata considerata anche l'agitazione e il
696 reazioni sono durate 90 minuti; inoltre, hanno considerato altre metriche verdi per calcolare il verde
697 bilancio chimico e consumo energetico teorico misurato invece dell'energia sperimentale
698 intensità.



699

700 **Figura 22.** Ottimizzazione a obiettivo singolo per ciascuna risposta: (a) resa degli esteri, (b) intensità
701 energetica, (c) bilancio della chimica verde.



702

703 **Figura 23.** Risultati dell'ottimizzazione multi-obiettivo della transesterificazione dell'olio vegetale esausto in biodiesel.

704 4. Sfide e prospettive future

705 Sebbene la produzione di biodiesel da WCO sia stata ampiamente studiata, i risultati riportati in

706 La letteratura varia significativamente a causa dell'eterogeneità delle materie prime. Un approccio globale

Il documento 707 fornisce spunti per lo sviluppo di metodi di produzione di biodiesel efficienti ed economicamente vantaggiosi.

708 L'utilizzo di olio da cucina esausto riduce significativamente i costi del processo e risolve il problema

709 riguardo al suo smaltimento. Pertanto, concentrandosi sulla barriera dell'approvvigionamento e della gestione delle materie prime,

710 innovazione nel processo, nella configurazione del reattore e nello sviluppo di catalizzatori economicamente vantaggiosi,

711 saranno necessari. La produzione di biodiesel tramite catalisi alcalina omogenea è semplice ed efficace.

712 Tuttavia, è necessaria una materia prima di altissima qualità, che richiede pretrattamenti che rendono il

713 la produzione di biodiesel è costosa e non competitiva. Il processo integrato omogeneo in due fasi

714 processi acido-base possono gestire materie prime di bassa qualità ma con più catalizzatore e processo

715 passaggi. La sostituzione dei catalizzatori omogenei con catalizzatori eterogenei potrebbe migliorare il
716 efficienza e sostenibilità della sintesi del biodiesel riducendo al contempo i costi e l'impatto ambientale
717 impatti. Tuttavia, sono necessarie ulteriori ricerche per aumentarne l'attività, la stabilità e la riutilizzabilità.
718 in condizioni operative moderate, tempi di reazione rapidi e costi ragionevoli per applicazioni industriali.
719 Infine, considerando il glicerolo come un sottoprodotto della transesterificazione ad alto valore, si abbassa il
Il biodiesel 720 ha un costo significativo e la purificazione del glicerolo dovrebbe essere ottimizzata.

721 **5. Conclusioni**

722 L'attenzione recente si è concentrata sul consumo di energia e sui principi della chimica verde in
723 produzione di biodiesel. Questo studio ha ottimizzato le condizioni operative per la conversione di biodiesel domestico
724 WCO in biodiesel utilizzando RSM applicato a un piano sperimentale basato su CCD per analizzare l'energia
725 consumo e sostenibilità attraverso un approccio di chimica verde, ottimizzando la reazione
726 all'interno di un singolo reattore in diverse condizioni. Il biodiesel grezzo è stato caratterizzato utilizzando
727 rifrattometria e diffusione multipla della luce dopo la separazione del prodotto. Rispetto a metodi più laboriosi-
728 tecniche cromatografiche intensive, questi metodi sono semplici e rapidi e forniscono risultati affidabili
729 dati di conversione e separazione. La reazione è stata ottimizzata per resa, utilizzo di energia e
730 impatto ambientale attraverso RSM, valutando gli effetti del rapporto metanolo-olio (M/O),
731 percentuale di idrossido di potassio (%KOH), temperatura (T) e velocità di agitazione (S) come
732 variabili indipendenti. La resa massima degli esteri è stata misurata all'89,43%, ottenuta a un
733 temperatura di 55 °C, una velocità di agitazione di 350 giri/min, con un M/O di 9 e una concentrazione del catalizzatore
734 dell'1%. L'analisi mediante gascromatografia ha indicato che la frazione totale di petrolio idonea per
L'esterificazione 735 è stata del 96,7%. Di conseguenza, la resa effettiva degli esteri, in relazione all'olio che può
736 essere effettivamente convertiti, è stato registrato al 92,5%. Le condizioni ottimali per raggiungere il
737 Le rese più elevate di biodiesel grezzo ed esteri sono state caratterizzate da una significativa intensità energetica.
738 I valori di intensità energetica associati alla reazione di transesterificazione sono considerati
739 accettabile in un ambiente di laboratorio e in linea con il valore stimato di 37,13 MJ/kg riportato

740 mediante numerosi processi industriali per la produzione di biodiesel. La condizione ottimale per quanto riguarda

La resa 741 non si allinea con la condizione ottimale per quanto riguarda il fattore E e, più in generale, con

742 ecosostenibilità. Il valore massimo per il bilancio della chimica verde, quantificato all'83,11%,

Il valore 743 corrisponde al valore minimo di intensità energetica, con conseguente resa di estere subottimale.

744 Al contrario, il bilancio più basso della chimica verde, quantificato al 61,21%, è stato osservato quando il

745 La resa minima dell'estere ha raggiunto il 42% insieme a un'elevata intensità energetica (EI) di 14,36 MJ/kg. Quindi,

746 le condizioni ottimali hanno subito fluttuazioni durante la valutazione dei singoli criteri di prestazione. Ciononostante,

747 è stato dimostrato che un approccio multi-obiettivo è fondamentale per l'ottimizzazione complessiva

748 ottimizzando contemporaneamente tutte e tre le risposte all'interno di questo processo. I risultati hanno mostrato che il multi-

749 l'ottimizzazione oggettiva variava dall'ottimizzazione a risposta singola quando ogni risposta veniva trattata

750 come criterio di prestazione indipendente. In particolare, le condizioni ottimali erano M/O di 3, un

751 Concentrazione di KOH dell'1,3% in peso, una temperatura di 50,7 °C e una velocità di agitazione di 350 giri/min.

752 In conclusione, mentre il tempo di reazione, il tipo di alcol, il rapporto molare alcol-olio, la reazione

753 temperatura, quantità di catalizzatore e intensità di miscelazione sono stati tipicamente ottimizzati mediante RSM per

754 ottenere la massima resa di biodiesel dall'olio da cucina esausto, è essenziale notare che il più alto

La resa di 755 non garantisce intrinsecamente un processo ambientalmente sostenibile. L'applicazione del verde

756 principi chimici sono essenziali per garantire la sostenibilità in tali processi. Pertanto,

757 che affronta un approccio di ottimizzazione più completo che coinvolge i principi della chimica verde è

758 necessario e contribuisce in modo significativo a una visione più ampia del processo.

759 **Elenco delle abbreviazioni**

760 ao: termine di intercetta nel modello statistico

761 ai: coefficienti lineari nel modello statistico

762 aii: coefficienti quadratici nel modello statistico

763 aij: coefficienti interattivi nel modello statistico

764 A: acidità

765 Adj MS: quadrati medi aggiustati

766 SS aggiustato: Somma dei quadrati aggiustata

767 AE: Economia atomica

768 AEff: Efficienza atomica

769 ANOVA: Analisi della Varianza

770 ASTM: Società americana per le prove e i materiali

771 BBD: Box-Behnken Design

772 C: Concentrazione

773 CCD: Progettazione composita centrale

774 CFPP: Punto di intasamento del filtro a freddo

775 DF: gradi di libertà totali

776 Fattore E: Fattore ambientale

777 E': fattore ambientale normalizzato

778 EI: Intensità energetica

779 FFA: Acidi grassi liberi

780 FAME: Esteri metilici degli acidi grassi

781 FSt: Fattore stechiometrico

782 FSt': fattore stechiometrico normalizzato

783 Valore F: statistica del test di Fisher

784 HPLC: Cromatografia liquida ad alte prestazioni

785 GC: Cromatografia gassosa

786 M/O: Rapporto molare metanolo-olio

787 MW: Peso molecolare

788 OA: Acido oleico

789 PMI: Intensità di massa del processo

790 PMP: Processi di produttività di massa

791 Valore p: valore di probabilità

792 R: risposta nel modello statistico

793 RME: Efficienza di massa della reazione

794 RSM: Metodologia della superficie di risposta

795 S: Mescolare

796 T: Temperatura

797 V: Volume

798 WCO: Olio da cucina esausto

799 x: frazione di massa

800 X1: rapporto metanolo-olio nel modello statistico

801 X2: concentrazione del catalizzatore nel modello statistico

802 X3: la temperatura nel modello statistico

803 X4: mescolamento nel modello statistico

804 Y: Resa

805 riferimenti

- 806 Abbah, EC, Nwandikom, GI, Egwuonwu, CC, Nwakuba, NR, 2016. Effetto della reazione
807 L'influenza della temperatura sulla resa di biodiesel dall'olio di semi di neem, American Journal of Energy
808 Science.
- 809 Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, MR, Najafi, G., 2012. Biodiesel attuale
810 Tecnologie di produzione: una revisione comparativa, in: Conversione e gestione dell'energia.
811 pp. 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>
- 812 Adekoya, OA, Giwa, A., Yusuff, AS, Giwa C, A., 2015. D-Optimal-Experimental-Design-of-Biodiesel-Production-from-
813 Waste-Cooking-Oil-of-ABUAD-Cafeterias.docx. Int J Sci Eng Res 6.
- 814
- 815 Ahmad, G., Imran, S., Farooq, M., Shah, AN, Anwar, Z., Rehman, AU, Imran, M., 2023.
816 Produzione di biodiesel da olio da cucina esausto utilizzando un catalizzatore estratto dal
817 gambo della banana platano tramite RSM e ottimizzazione ANN per lo sviluppo sostenibile.
818 Sustainability (Svizzera) 15. <https://doi.org/10.3390/su151813599>
- 819 Ali Ijaz Malik, M., Zeeshan, S., Khubaib, M., Ikram, A., Hussain, F., Yassin, H., Qazi, A., 2024.
820 Una rassegna delle principali tendenze, opportunità e sfide tecniche nella produzione di
821 biodiesel da fonti di scarto. Energy Conversion and Management:
822 X. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100675>
- 823 Tutte le statistiche per la creazione di un progetto di superficie di risposta (composito centrale) [Documento WWW],

- 824 2023. . Minitab . URL [https://support.minitab.com/en-us/minitab/21/help-and-how-to/statistical-modeling/](https://support.minitab.com/en-us/minitab/21/help-and-how-to/statistical-modeling/doi/how-to/response-surface/create-response-surface-design/create-central-composite-design/examine-the-design/all-statistics/)
825 [doi/how-to/response-surface/create-response-surface-design/create-central-composite-design/examine-the-](https://support.minitab.com/en-us/minitab/21/help-and-how-to/statistical-modeling/doi/how-to/response-surface/create-response-surface-design/create-central-composite-design/examine-the-design/all-statistics/)
826 [design/all-statistics/](https://support.minitab.com/en-us/minitab/21/help-and-how-to/statistical-modeling/doi/how-to/response-surface/create-response-surface-design/create-central-composite-design/examine-the-design/all-statistics/) (consultato il 18/01/2024).
- 827 Anastas, PT, Warner, JC, 1998. *Chimica verde: teoria e pratica*. Oxford University Press, New York.
- 828
- 829 Atapour, M., Kariminia, HR, Moslehabadi, PM, 2014. Ottimizzazione della produzione di biodiesel
830 mediante transesterificazione alcali-catalizzata dell'olio di frittura esausto. *Process Safety and Environmental*
831 *Protection* 92, 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.12.005>
- 832 Ayoola, AA, Hymore, KF, Omonhinmin, CA, 2016. Ottimizzazione della produzione di biodiesel da oli di scarto
833 selezionati mediante metodologia di superficie di risposta. *Biotechnology*. [https://doi.org/10.3923/](https://doi.org/10.3923/biotech.2016)
834 *biotech.2016*
- 835 Babadi, AA, Rahmati, S., Fakhlaei, R., Barati, B., Wang, S., Doherty, W., Ostrikov, K., 2022.
836 Tecnologie emergenti per la produzione di biodiesel: processi, sfide e opportunità.
837 *Bioenergia da biomassa*. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106521>
- 838 Bai, H., Tian, J., Talifu, D., Okitsu, K., Abulizi, A., 2022. Ottimizzazione del processo di esterificazione per la
839 deacidificazione dell'olio da cucina esausto: approccio RSM e per la produzione di biodiesel assistita da
840 ultrasuoni e solvente. *Fuel* 318. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123697>
- 841 Bajwa, W., Ikram, A., Malik, MAL, Razaq, L., Khan, AR, Latif, A., Hussain, F., Qazi, A., 2024. Ottimizzazione della
842 resa di biodiesel da olio da cucina esausto e olio di sesamo utilizzando le tecniche RSM e ANN. *Heliyon* 10.
843 <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34804>
- 844 Bashir, MA, Wu, S., Zhu, J., Krosuri, A., Khan, MU, Ndeddy Aka, RJ, 2022. Recenti
845 Sviluppo di tecnologie di processo avanzate per la produzione di biodiesel: una revisione critica. *Fuel*
846 *Processing Technology* 227. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107120>
- 847 Bhonsle, AK, Yusuff, AS, Trivedi, J., Singh, J., Singh, RK, Atray, N., 2022.
848 Transesterificazione di olio da cucina esausto a temperatura ambiente utilizzando un nuovo solvente:
849 indagini sperimentali e ottimizzazione mediante metodologia di superficie di risposta.
850 *Rivista internazionale di energia ambientale* 43, 4801–4811. [https://](https://doi.org/10.1080/01430750.2021.1919925)
851 doi.org/10.1080/01430750.2021.1919925
- 852 Blekas, G., Tsimidou, M., Boskou, D., 2006. Composizione dell'olio d'oliva, in: *Olio d'oliva*. AOCS Publishing, pp.
853 41–72. <https://doi.org/10.1201/9781439832028.pt2>
- 854 Bobadilla, MC, Lorza, RL, Escribano-Garcia, R., Gómez, FS, González, EPV, 2017. Un miglioramento nella produzione
855 di biodiesel da olio da cucina esausto mediante l'applicazione della metodologia di superficie multi-risposta
856 basata su funzioni di desiderabilità. *Energies (Basel)* 10. <https://doi.org/10.3390/en10010130>
- 857
- 858 Bohlouli, A., Mahdavian, L., 2021. Catalizzatori utilizzati nella produzione di biodiesel: una rassegna. *Biofuels* 12, 885–
859 898. <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1558836>
- 860 Calvo-Flores, FG, 2009. Metriche per la chimica sostenibile. *ChemSusChem* 2, 905–919.
861 <https://doi.org/10.1002/cssc.200900128>
- 862 Darnoko, D., Cheryan, M., 2000. Cinetica della transesterificazione dell'olio di palma in un reattore discontinuo.
863 *JAOCS* 77, 1263–1267.
- 864 De Paola, Maria Gabriella, Arcuri, N., Calabrò, V., De Simone, M., 2017. Indagine termica e di stabilità di dispersioni di
865 materiali a cambiamento di fase per l'accumulo di energia termica mediante metodi T-history e ottici. *Energies*
866 *(Basel)* 10, 354. <https://doi.org/10.3390/en10030354>
- 867 De Paola, MG, Calabrò, V., De Simone, M., 2017. Metodi di diffusione della luce per testare i PCM inorganici per
868 applicazioni in edilizia. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 251. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1088/1757-899X/251/1/012122)
869 [10.1088/1757-899X/251/1/012122](https://doi.org/10.1088/1757-899X/251/1/012122)
- 870 De Paola, MG, De Simone, M., Arcuri, N., Calabrò, V., 2016. Analisi incrociata mediante T-history e Turbiscan per la
871 caratterizzazione di PCM con sale di Glauber, in: *Conferenza INNOSTORAGE*. Università Ben-Gurion del
872 Negev.
- 873 De Paola, MG, Lopresto, CG, 2021. Oli di scarto e i loro prodotti di transesterificazione come nuovi materiali a
874 cambiamento di fase di origine biologica. *Journal of Phase Change Materials* 1. [https://](https://doi.org/https://doi.org/10.6084/jpcm.v1i1.6)
875 doi.org/https://doi.org/10.6084/jpcm.v1i1.6
- 876 De Paola, MG, Mazza, I., Paletta, R., Lopresto, CG, Calabrò, V., 2021a. Impianti di produzione di biodiesel su
877 piccola scala: una panoramica. *Energie (Basilea)* 14, 1901.
- 878 De Paola, MG, Paletta, R., Lopresto, CG, Calabrò, V., Paola, D., 2021b. Luce multipla

- 879 La diffusione come strumento preliminare per la formulazione di film a base di amido. *Journal of Phase Change*
880 *Material* 1. <https://doi.org/10.6084/jpcm.v1i2.15>
- 881 De, R., Bhartiya, S., Shastri, Y., 2019. Ottimizzazione multi-obiettivo di un sistema integrato di produzione e
882 separazione del biodiesel. *Fuel* 243, 519–532. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.132)
883 [10.1016/j.fuel.2019.01.132](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.132)
- 884 Dicks, AP, Hent, A., 2015. *Metriche della chimica verde - Una guida per determinare e valutare la sostenibilità dei*
885 *processi*. Springer, Londra.
- 886 Dorado, MP, Ballesteros, E., López, FJ, Mittelbach, M., 2004. Ottimizzazione degli alcali-
887 Transesterificazione catalizzata dell'olio di Brassica Carinata per la produzione di biodiesel. *Energy and Fuels*
888 18, 77–83. <https://doi.org/10.1021/ef0340110>
- 889 Dubey, A., Prasad, RS, Singh, JK, 2020. Una valutazione analitica ed economica del
890 Biodiesel a base di olio da cucina esausto, ottenuto ottimizzando le condizioni di processo.
891 Fonti energetiche, Parte A: Recupero, utilizzo ed effetti ambientali. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1839600)
892 [10.1080/15567036.2020.1839600](https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1839600)
- 893 Dwivedi, G., Jain, S., Shukla, AK, Verma, P., Verma, TN, Saini, G., 2022. Analisi dell'impatto dei parametri di produzione
894 del biodiesel per diversi catalizzatori. *Environ Dev Sustain*. [https://doi.org/10.1007/](https://doi.org/10.1007/s10668-021-02073-w)
895 [s10668-021-02073-w](https://doi.org/10.1007/s10668-021-02073-w)
- 896 El-Gendy, NS, El-Gharabawy, AASA, Amr, SS, Ashour, FH, 2015. Superficie di risposta
897 Ottimizzazione di una transesterificazione alcalina di olio da cucina esausto. *Int. J. ChemTech Res* 8, 385–398.
898
- 899 Encinar, JM, González, JF, Rodríguez-Reinares, A., 2005. Biodiesel da olio di frittura usato.
900 Variabili che influenzano la resa e le caratteristiche del biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5491–5499.
901
- 902 Farouk, SM, Tayeb, AM, Abdel-Hamid, SMS, Osman, RM, 2024. Recenti progressi nella transesterificazione per la
903 produzione sostenibile di biodiesel, sfide e prospettive: una revisione completa. *Environmental Science*
904 *and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32027-4>
905
- 906 Felizardo, P., Neiva Correia, MJ, Raposo, I., Mendes, JF, Berkemeier, R., Bordado, JM, 2006. Produzione di
907 biodiesel da oli di frittura esausti. *Gestione dei rifiuti* 26, 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.02.025>
908
- 909 Foon Cheng, S., Hock Chuah, C., 2004. Studio cinetico sulla transesterificazione dell'olio di palma.
910 García-Moreno, PJ, Khanum, M., Guadix, A., Guadix, EM, 2014. Ottimizzazione del biodiesel
911 Produzione da olio di pesce di scarto. *Renew Energy* 68, 618–624. [https://](https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.014)
912 doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.014
- 913 Gumahin, AC, Galamiton, JM, Allerite, MJ, Valmorida, RS, Laranang, JRL, Mabayo,
914 VIF, Arazo, RO, Ido, AL, 2019. Ottimizzazione della resa di biodiesel da olio di scarto pretrattato di carne suina
915 proveniente da un'industria di trasformazione alimentare. *Bioresour Bioprocess* 6. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1186/s40643-019-0284-2)
916 [10.1186/s40643-019-0284-2](https://doi.org/10.1186/s40643-019-0284-2)
- 917 Gupta, V., Pal Singh, K., 2023. L'impatto del catalizzatore eterogeneo sulla produzione di biodiesel; una rassegna, in:
918 *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd, pp. 364–371. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.175)
919 [j.matpr.2022.10.175](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.10.175)
- 920 Halwe, AD, Deshmukh, SJ, Kanu, NJ, Gupta, E., Tale, RB, 2021. Ottimizzazione dei parametri del nuovo processo di
921 produzione di biodiesel da olio da cucina esausto basato sulla cavitazione idrodinamica utilizzando un approccio
922 integrato L9Taguchi e RSM, in: *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd, pp. 5934–5941. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.484)
923 [j.matpr.2021.04.484](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.484)
- 924 Hamze, H., Akia, M., Yazdani, F., 2015. Ottimizzazione della produzione di biodiesel da olio da cucina esausto
925 mediante metodologia di superficie di risposta. *Process Safety and Environmental Protection* 94, 1–10.
926 <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.12.005>
- 927 Hoque, ME, Singh, A., Chuan, YL, 2011. Biodiesel da materie prime a basso costo: gli effetti dei parametri di processo
928 sulla resa del biodiesel. *Biomass Bioenergy* 35, 1582–1587. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.024)
929 [j.biombioe.2010.12.024](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.024)
- 930 Issariyakul, T., Dalai, AK, 2012. Cinetica comparativa della transesterificazione per il biodiesel
931 Produzione da olio di palma e olio di senape. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 90, 342–350. [https://](https://doi.org/10.1002/cjce.20679)
932 doi.org/10.1002/cjce.20679
- 933 Jeyakumar, N., Narayanasamy, B., Balasubramaniam, V., 2019. Ottimizzazione della cottura usata

- 934 Produzione di metil estere di petrolio mediante metodologia di superficie di risposta. *Energy Sources, Part A:*
935 *Recovery, Utilization and Environmental Effects* 41, 2313–2325. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1555633)
936 10.1080/15567036.2018.1555633
- 937 Karmee, SK, Chadha, A., 2005. Preparazione del biodiesel dal petrolio greggio di *Pongamia pinnata*.
938 *Bioresour Technol* 96, 1425–1429. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.011>
- 939 Kerras, H., Merouani, R., Nekkab, C., Outili, N., Meniai, AH., 2018. Ottimizzazione del tempo di reazione di
940 transesterificazione degli scarti di olio di frittura per la produzione di biodiesel. *Algerian Journal of*
941 *Engineering Research AJER* 4, 65–70.
- 942 Kiran, K., Hebbar, GS, 2021. Ottimizzazione della produzione di biodiesel da olio da cucina esausto mediante
943 Progettazione Box-Behnken mediante metodologia di superficie di risposta. *RIVISTA*
944 *INTERNAZIONALE DI RICERCA SULLE ENERGIE RINNOVABILI* 11.
- 945 Knothe, G., Razon, LF, 2017. Carburanti biodiesel. *Prog Energy Combust Sci* 58, 36–59.
946 <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
- 947 Kolakoti, A., Setiyo, M., Waluyo, B., 2021. Produzione di biodiesel da olio da cucina esausto: caratterizzazione,
948 modellazione e ottimizzazione. *Ingegneria meccanica per la società e l'industria* 1, 22–30. [https://doi.org/](https://doi.org/10.31603/mesi.5320)
949 10.31603/mesi.5320
- 950 Lapkin, A., Constable, DJC, 2009. Metriche della chimica verde: misurazione e monitoraggio
951 Processi sostenibili, metriche per la chimica verde: misurazione e monitoraggio dei processi sostenibili. John
952 Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781444305432>
- 953 Leung, DYC, Guo, Y., 2006. Transesterificazione dell'olio di frittura puro e usato: ottimizzazione per
954 Produzione di biodiesel. *Fuel Processing Technology* 87, 883–890. [https://](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.003)
955 doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.003
- 956 Lopresto, CG, 2024. Produzione sostenibile di biodiesel da oli da cucina esausti per piccole comunità energeticamente
957 indipendenti: una panoramica. *International Journal of Environmental Science and Technology*. [https://](https://doi.org/10.1007/s13762-024-05779-2)
958 doi.org/10.1007/s13762-024-05779-2
- 959 Lopresto, CG, De Paola, MG, Albo, L., Policicchio, MF, Chakraborty, S., Calabrò, V., 2019.
960 Analisi comparativa di biocatalizzatori immobilizzati: studio delle variabili di processo nella reazione di
961 transesterificazione. *3 Biotech* 9. <https://doi.org/10.1007/s13205-019-1985-0>
- 962 Lopresto, CG, De Paola, MG, Calabrò, V., 2024. Importanza delle proprietà, della raccolta e dello stoccaggio degli oli
963 da cucina esausti per la produzione di biodiesel di alta qualità – Una panoramica. *Biomass Bioenergy*. [https://](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107363)
964 doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107363
- 965 Lopresto, CG, Gentile, M., Caravella, A., Candamano, S., Calabrò, V., 2025. Deacidificazione di oli da cucina esausti
966 mediante adsorbimento su rifiuti industriali: analisi cinetica di un pretrattamento ecocompatibile per la
967 produzione di biodiesel. *Chemosphere* 380. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144460)
968 j.chemosphere.2025.144460
- 969 Lopresto, CG, Naccarato, S., Albo, L., De Paola, MG, Chakraborty, S., Curcio, S., Calabrò, V., 2015.
970 Transesterificazione enzimatica di oli vegetali usati per produrre biodiesel.
971 *Ecotoxicol Environ Saf* 121, 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.03.028>
- 972 Mandari, V., Devarai, SK, 2022. Produzione di biodiesel utilizzando catalizzatori omogenei, eterogenei ed enzimatici
973 tramite reazioni di transesterificazione ed esterificazione: una revisione critica. *Bioenergy Res*. [https://](https://doi.org/10.1007/s12155-021-10333-w)
974 doi.org/10.1007/s12155-021-10333-w
- 975 Marchetti, JM, Miguel, VU, Errazu, a. F., 2007. Possibili metodi per la produzione di biodiesel.
976 *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1300–1311. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006)
977 10.1016/j.rser.2005.08.006
- 978 Mathiyazhagan, M., Ganapathi, a, 2011. Fattori che influenzano la produzione di biodiesel. *Res Plant Biol*
979 1, 1–5.
- 980 Meher, LC, Kulkarni, MG, Dalai, AK, Naik, SN, 2006. Transesterificazione della *karanja*
981 (*Pongamia pinnata*) olio mediante catalizzatori basici solidi, in: *European Journal of Lipid Science and*
982 *Technology*. pp. 389–397. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200500307>
- 983 Milano, J., Ong, HC, Masjuki, HH, Silitonga, AS, Chen, WH, Kusumo, F., Dharma, S., Sebayang, AH, 2018a.
984 Ottimizzazione della produzione di biodiesel mediante transesterificazione assistita da irradiazione a
985 microonde per olio da cucina esausto - olio di *Calophyllum inophyllum* tramite metodologia di superficie di
986 risposta. *Energy Convers Manag* 158, 400–415. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.027)
987 j.enconman.2017.12.027
- 988 Milano, J., Ong, HC, Masjuki, HH, Silitonga, AS, Kusumo, F., Dharma, S., Sebayang, AH,

- 989 Cheah, MY, Wang, CT, 2018b. Miglioramento delle proprietà fisico-chimiche della sintesi di biodiesel da
990 materie prime ibride di olio vegetale di scarto da cucina e olio di foglie di *Callicarpa* attraverso una
991 transesterificazione alcalina-catalizzata ottimizzata. *Waste Management* 80, 435–449. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.005)
992 [j.wasman.2018.09.005](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.005)
- 993 Mukhtar, A., Saqib, S., Lin, H., Hassan Shah, MU, Ullah, S., Younas, M., Rezakazemi, M., Ibrahim, M., Mahmood,
994 A., Asif, S., Bokhari, A., 2022. Stato attuale e sfide nella catalisi eterogenea per la produzione di biodiesel.
995 *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112012>
996
- 997 Mulvihill, MJ, Beach, ES, Zimmerman, JB, Anastas, PT, 2011. Chimica verde e ingegneria verde: un quadro di
998 riferimento per lo sviluppo di tecnologie sostenibili. *Annu Rev Environ Resour* 36, 271–293. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1146/annurev-environ-032009-095500)
999 [10.1146/annurev-environ-032009-095500](https://doi.org/10.1146/annurev-environ-032009-095500)
- 1000 Myers, RH, Montgomery, DC, Anderson-Cook, CM, 2016. Metodologia della superficie di risposta: ottimizzazione di
1001 processi e prodotti mediante esperimenti progettati. John Wiley & Sons.
- 1002 Najafi, B., Faizollahzadeh Ardabili, S., Shamshirband, S., Chau, KW, Rabczuk, T., 2018.
1003 Applicazione di ANNS, ANFIS e RSM alla stima e all'ottimizzazione dei parametri che influenzano la resa e il
1004 costo della produzione di biodiesel. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*
1005 12, 611–624. <https://doi.org/10.1080/19942060.2018.1502688>
1006
- 1007 Naveenkumar, R., Baskar, G., 2021. Ottimizzazione dei processi, equilibrio della chimica verde e
1008 Analisi tecnicoeconomica della produzione di biodiesel da olio di ricino utilizzando un nanocatalizzatore
1009 eterogeneo. *Bioresour Technol* 320, 124347. [https://](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124347)
1010 doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124347
- 1011 Okechukwu, OD, Joseph, E., Nonso, UC, Kenechi, N.-O., 2022. Miglioramento della catalisi eterogenea per il
1012 processo di produzione di biodiesel. *Cleaner Chemical Engineering* 3, 100038. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100038)
1013 [j.clce.2022.100038](https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100038)
- 1014 Oliveira, D. DE, Luccio, M. DI, Faccio, C., Dalla Rosa, C., Paulo Bender, AO, Lipke, N., Amroginski, C., Dariva,
1015 C., Vladimir Oliveira, J. DE, 2005. Ottimizzazione della transesterificazione alcalina dell'olio di soia e
1016 dell'olio di ricino per la produzione di biodiesel.
- 1017 Outili, N., Kerras, H., Nekkab, C., Merouani, R., Meniai, AH, 2020. Produzione di biodiesel
1018 Ottimizzazione del recupero di olio da cucina esausto mediante parametri di chimica verde. *Renew Energy*
1019 145, 2575–2586. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.152>
- 1020 Oza, S., Kodgire, P., Kachhwaha, SS, 2021a. Analisi del metodo RSM per l'ottimizzazione della produzione di
1021 biodiesel catalizzata da KOH assistita da ultrasuoni a partire da olio di semi di cotone esausto, in:
1022 *Modellazione e analisi matematica applicata nelle energie rinnovabili*. CRC Press, pp. 133–148. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1201/9781003159124-9)
1023 [10.1201/9781003159124-9](https://doi.org/10.1201/9781003159124-9)
- 1024 Oza, S., Prajapati, N., Kodgire, P., Kachhwaha, SS, 2021b. Un processo assistito da ultrasuoni per l'ottimizzazione
1025 della produzione di biodiesel da olio di semi di cotone esausto utilizzando la metodologia di superficie di risposta.
1026 *Water-Energy Nexus* 4, 187–198. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.wen.2021.11.001)
1027 [j.wen.2021.11.001](https://doi.org/10.1016/j.wen.2021.11.001)
- 1028 Özbay, N., Oktar, N., Tapan, NA, 2008. Esterificazione degli acidi grassi liberi negli oli da cucina esausti (WCO): ruolo
1029 delle resine a scambio ionico. *Fuel* 87, 1789–1798. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.010)
1030 [10.1016/j.fuel.2007.12.010](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.010)
- 1031 Özgür, C., 2021. Ottimizzazione della resa di biodiesel e delle prestazioni del motore diesel da olio da cucina
1032 esausto mediante il metodo della superficie di risposta (RSM). *Pet Sci Technol* 39, 683–703.
1033 <https://doi.org/10.1080/10916466.2021.1954019>
- 1034 Pathak, S., 2015. Transesterificazione catalizzata da acido. *J Chem Pharm Res* 7, 1780–1786.
- 1035 Patle, DS, Sharma, S., Ahmad, Z., Rangaiah, GP, 2014. Ottimizzazione multi-obiettivo di due
1036 Processi catalizzati da alcali per la produzione di biodiesel da olio da cucina esausto. *Energy Convers Manag*
1037 85, 361–372. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.034>
- 1038 Pisarello, ML, Maquirriain, M., Sacripanti Olalla, P., Rossi, V., Querini, CA, 2018. Produzione di biodiesel tramite
1039 transesterificazione in due fasi: effetto cinetico o spostamento della conversione di equilibrio? *Fuel*
1040 *Processing Technology* 181, 244–251. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.028)
1041 [j.fuproc.2018.09.028](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.028)
- 1042 Razaq, L., Imran, S., Anwar, Z., Farooq, M., Abbas, MM, Khan, HM, Asif, T., Amjad, M., Soudagar, MEM, Shaukat,
1043 N., Fattah, IMR, Rahman, SMA, 2020. Massimizzare il rendimento

- 1044 e l'efficienza del motore utilizzando biodiesel ottimizzato da olio da cucina esausto. *Energies (Basel)* 13. <https://doi.org/10.3390/en13225941>
- 1045
- 1046 Ruhul, AM, Kalam, MA, Masjuki, HH, Fattah, IMR, Reham, SS, Rashed, MM, 2015.
- 1047 Stato dell'arte dei processi di produzione del biodiesel: una rassegna dei catalizzatori eterogenei.
- 1048 RSC Adv. <https://doi.org/10.1039/c5ra09862a>
- 1049 Selvaraj, R., Moorthy, IG, Kumar, RV, Sivasubramanian, V., 2019. Produzione di FAME da olio da cucina esausto
- 1050 mediante microonde: modellazione e ottimizzazione dei parametri di processo con approccio RSM e ANN.
- 1051 *Fuel* 237, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.147>
- 1052
- 1053 Sharma, A., Kodgire, P., Kachhwaha, SS, 2019. Produzione di biodiesel da olio di semi di cotone di scarto mediante
- 1054 transesterificazione assistita da microonde: ottimizzazione e modellazione cinetica. *Renewable and*
- 1055 *Sustainable Energy Reviews* 116. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109394>
- 1056
- 1057 Sheldon, RA, 2018. Indicatori di chimica verde e sostenibilità: passato, presente e futuro.
- 1058 *ACS Sustain Chem Eng* 6, 32–48. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03505>
- 1059 Singh, D., Sharma, D., Soni, SL, Sharma, S., Kumar Sharma, P., Jhalani, A., 2020. Una revisione delle materie prime, dei
- 1060 processi di produzione e della resa per diverse generazioni di biodiesel. *Fuel* 262, 116553. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553)
- 1061 [j.fuel.2019.116553](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553)
- 1062 Stoytcheva, M., Montero, G., 2011. Biodiesel - Materie prime e tecnologie di lavorazione.
- 1063 *InTech*, Janeza Trdine, Croazia.
- 1064 Suhara, A., Karyadi, Herawan, SG, Tirta, A., Idris, M., Roslan, MF, Putra, NR, Hananto, AL, Veza, I., 2024.
- 1065 Sostenibilità del biodiesel: revisione dei progressi e delle sfide del biodiesel come biocarburante sostenibile.
- 1066 *Tecnologie pulite* 6, 886–906. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol6030045>
- 1067
- 1068 Sun, S., Guo, J., Chen, X., 2021. Preparazione di biodiesel da olio di semi di *Abutilon theophrasti* Medic. utilizzando la lipasi
- 1069 liquida a basso costo Eversa® transform 2.0 come catalizzatore. *Ind Crops Prod* 169. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113643)
- 1070 [j.indcrop.2021.113643](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113643)
- 1071 Sun, S., Li, K., 2020. Produzione di biodiesel da olio di semi di albero della fenice catalizzata da liquido
- 1072 lipozima TL100L. *Renew Energy* 151, 152–160. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.006)
- 1073 [10.1016/j.renene.2019.11.006](https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.006)
- 1074 Tacias-Pascacio, VG, Torrestiana-Sánchez, B., Dal Magro, L., Virgen-Ortiz, JJ, Suárez-Ruiz, FJ, Rodrigues, RC,
- 1075 Fernandez-Lafuente, R., 2019. Confronto tra catalisi acida, basica ed enzimatica sulla produzione di
- 1076 biodiesel dopo l'ottimizzazione RSM. *Rinnovare l'energia* 135, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.107>
- 1077
- 1078 Tan, YH, Abdullah, MO, Nolasco Hipolito, C., 2016. Confronto della produzione di biodiesel tra catalizzatori di base
- 1079 omogenei ed eterogenei. *Applied Mechanics and Materials* 833, 71–77. [https://doi.org/10.4028/](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.833.71)
- 1080 [www.scientific.net/amm.833.71](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.833.71)
- 1081 Thirugnanasambandham, K., Shine, K., Aziz, HA, Gimenes, ML, 2017. Sintesi di biodiesel da olio esausto utilizzando
- 1082 una nuova tecnica a microonde: modellazione della superficie di risposta e ottimizzazione. *Energy*
- 1083 *Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 39, 636–642. [https://doi.org/](https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1196270)
- 1084 [10.1080/15567036.2016.1196270](https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1196270)
- 1085 Tubino, M., Junior, JGR, Bauerfeldt, GF, 2014. Sintesi di biodiesel con catalizzatori alcalini: un nuovo monitoraggio
- 1086 rifrattometrico e uno studio cinetico. *Fuel* 125, 164–172. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.096)
- 1087 [j.fuel.2014.01.096](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.096)
- 1088 Ugheoke, BI, Onoja Patrick, D., Kefas, HM, Onche, EO, 2007. Determinazione dell'ottimale
- 1089 Concentrazione del catalizzatore per ottenere la massima resa di biodiesel dalla noce di tigre (*Cyperus esculentus*)
- 1090 Olio.
- 1091 Verma, P., Sharma, MP, 2016. Revisione dei parametri di processo per la produzione di biodiesel da diverse materie
- 1092 prime. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054)
- 1093 [j.rser.2016.04.054](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054)
- 1094 Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., 2004. Produzione integrata di biodiesel: un confronto tra diversi sistemi di
- 1095 catalizzatori omogenei. *Bioresour Technol* 92, 297–305. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014)
- 1096 [j.biortech.2003.08.014](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014)
- 1097 Yatish, KV, Lalithamba, HS, Suresh, R., Arun, SB, Kumar, PV, 2016. Ottimizzazione di
- 1098 Produzione di biodiesel da olio di schiuma utilizzando la metodologia di superficie di risposta. Sicurezza del processo e

- 1099 Protezione ambientale 102, 667–672. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.026>
- 1100 Yıldıřzhan, Ÿ., Uludamar, E., alıřk, A., Dede, G., Őzcanlı, M., 2017. Proprietà del combustibile,
1101 Caratterizzazione delle prestazioni e delle emissioni dell'olio da cucina esausto (WCO) in un motore diesel
1102 a rapporto di compressione variabile (VCR). *European Mechanical Science* 1, 56–62.
- 1103 Zabala, S., Arzamendi, G., Reyero, I., Gandía, LM, 2014. Monitoraggio della reazione di metanolisi per la
1104 produzione di biodiesel mediante misurazioni offline e online dell'indice di rifrazione e della velocità del
1105 suono. *Fuel* 121, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.056>
- 1106 Zhang, Y., Li, Y., Sun, S., 2024a. Svelare l'innovazione: produzione ottimizzata di biodiesel dall'olio di semi
1107 emergente di *Acer truncatum* Bunge utilizzando un nuovo ed efficace catalizzatore a base di liquido ionico
1108 alcalino. *Chemical Engineering Journal* 487. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150603)
1109 [j.cej.2024.150603](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150603)
- 1110 Zhang, Y., Li, Z., Li, Y., Sun, S., 2024b. Preparazione di biodiesel da olio di cipero utilizzando una nuova procedura di
1111 transesterificazione catalitica con liquido ionico basico idrossi-funzionalizzato: ottimizzazione,
1112 cinetica e studi termodinamici. *Energy Convers Manag* 303. [https://doi.org/10.1016/](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118182)
1113 [j.enconman.2024.118182](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118182)
- 1114 Zhang, Y., Sun, S., 2023. Una rassegna sulla produzione di biodiesel utilizzando liquidi ionici basici come catalizzatori.
1115 Produzione di colture industriali. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117099>
- 1116 Zulqarnain, Ayoub, M., Yusoff, MHM, Nazir, MH, Zahid, I., Ameen, M., Sher, F.,
1117 Floresyona, D., Budi Nursanto, E., 2021. Una revisione completa sulle tecnologie di estrazione del petrolio e
1118 di produzione del biodiesel. *Sustainability (Svizzera)* 13, 1–28. [https://doi.org/10.3390/](https://doi.org/10.3390/su13020788)
1119 [su13020788](https://doi.org/10.3390/su13020788)
- 1120